PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 5. 1. März 1921. Redaktionsschluß für No. 7 am 10. März 1921. 22. Jahrgang.

Originalmitteilungen:

W. H. Keesom, Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte. S. 129.

F. Streintz u. F. Fiala, Die Polarität einer Aluminiumzelle. 2. Mitteilung. S. 141.

A. Günther-Schulze, „Die elektromotorische Gegenkraft" der Aluminium-Gleichrichter. S. 146.

INHALT:

A. Korn, Eine mechanische Theorie der Serienspektra. III. S. 148.

E. Gehrcke, Über Atomkerne. S. 150.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

A. Schmidt, Die erdmagnetische Säkularvariation. S. 152.

Besprechungen:

Ph. Forchheimer, Hydraulik. S. 159.

R. v. Mises, Elemente der technischen Hydromechanik. S. 159.

G. Scheffers, Lehrbuch der Mathematik für Studierende der Naturwissenschaften und der Technik. S. 160.

G. Mie, Das Wesen der Materie. I. Moleküle und Atome. S. 160.

M. Grübler, Lehrbuch der technischen Mechanik. S. 160.

Personalien. S. 160.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte.

Von W. H. Keesom.

§ 1. Der wichtige Artikel von Debye über das in der Überschrift genannte Thema[1]) veranlaßt mich, in dieser Zeitschrift einen Auszug zu geben aus einigen in der Amsterdamer Akademie publizierten Verhandlungen, die sich mit der Ableitung und Prüfung der Zustandsgleichung für nicht zu stark komprimierte Gase befaßten.

Es sind dabei für den Bau und die Kraftwirkung der Moleküle ganz präzise vereinfachende Annahmen gemacht worden, um die Rechnung zu Ende führen zu können. So werden wir annehmen, daß die Moleküle gegeneinander stoßen wie harte glatte Kugeln mit bestimmtem Durchmesser, mit dessen Mittelpunkt der Schwerpunkt zusammenfällt. Weiter werden wir in diesem Auszug unser Augenmerk besonders richten auf zweiatomige Moleküle und für diese — weil wir nach der klassischen Dynamik rechnen wollen — annehmen, daß sowohl die Massenverteilung im Molekül, wie das Kraftfeld desselben symmetrisch ist um eine und dieselbe bestimmte Achse im Molekül. Für das Kraftfeld werden wir weiter nacheinander zwei verschiedene Voraussetzungen machen, und zwar 1., daß die Kraftwirkung des Moleküls äquivalent ist mit der eines elektrischen Dipols, 2., daß sie äquivalent ist mit der eines elektrischen, achsensymmetrischen Quadrupols. Die erste Voraussetzung wird, wie besonders von Debye hervorgehoben ist, geeignet sein für Stoffe, welche man als assoziierend anzusehen pflegt, die zweite für nichtassoziierende Stoffe. Weil wir die erhaltene Zustandsgleichung in erster Linie an den zuletzt genannten Stoffen prüfen werden, so werden wir uns besonders mit den Quadrupolmolekülen zu befassen haben.

1) P. Debye, diese Zeitschr. **21**, 178, 1920.

§ 2. Allgemeiner Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten für kugelförmige achsensymmetrische Moleküle.

Wir werden uns die Zustandsgleichung in der nach Potenzen von v^{-1} entwickelten Form denken[1]):

$$pv = RT\left\{1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots\right\}, \qquad (1)$$

in der die Temperaturfunktionen B, C usw. von Kamerlingh Onnes Virialkoeffizienten genannt worden sind. Und zwar ist B der zweite, C der dritte Virialkoeffizient, usw.

Wir werden in diesem Artikel nur solche sehr wenig komprimierte Zustände des Gases ins Auge fassen, in denen wir uns auf die zwei ersten Terme:

$$pv = RT\left\{1 + \frac{B}{v}\right\} \qquad (2)$$

beschränken können.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (3)$$

kann für solche Zustände in die Form (2) gebracht werden. Es ist dann

$$B = b - \frac{a}{RT}. \qquad (4)$$

Unsere Aufgabe lautet dann für die genannten Voraussetzungen bezüglich Bau und Kraftwirkung der Moleküle, die Temperaturfunktion B zu bestimmen.

Dabei wird man darauf zu achten haben, daß in einem gewissen Moment im Gase eine bestimmte Anzahl Paare von Molekülen sich so nahe aneinander befinden, daß sie merkliche Kräfte aufeinander ausüben. Fälle, daß drei Moleküle sich so nahe aneinander befinden,

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, Math. Enz. V. 10, Leiden, Comm. Suppl. Nr. 23, § 36.

brauchen für die Berechnung von B nicht in Betracht gezogen zu werden.

Wir können die oben angedeuteten Paare von Molekülen kennzeichnen durch die Größen r, Θ_1, Θ_2 und φ, vgl. Fig. 1, in der A und B

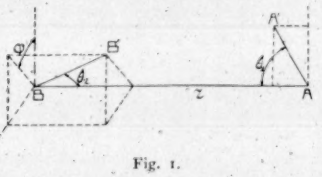


Fig. 1.

die Mittelpunkte, AA' und BB' die Achsen der Moleküle darstellen.

Man findet dann für B folgenden allgemeinen Ausdruck[1]):

$$B = \tfrac{1}{2} n \,(\tfrac{4}{3}\pi\sigma^3 - P), \tag{5a}$$

wenn

$$P = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^{2\pi} (e^{-hu} - 1)\, r^2 \sin\Theta_1 \sin\Theta_2 \, dr\, d\Theta_1\, d\Theta_2\, d\varphi, \tag{5b}$$

und n die Zahl der Moleküle bedeutet, auf welche sich das Volum v bezieht.

Hierin bedeutet u die potentielle Energie des Molekülpaares, das durch r, Θ_1, Θ_2, φ gekennzeichnet ist, wobei die potentielle Energie $= 0$ angesetzt ist für $r = \infty$.

Weiter ist

$$h = \frac{1}{kT} \tag{6}$$

gesetzt, wobei k die bekannte Plancksche Konstante ist.

§ 3. Der zweite Virialkoeffizient für kugelförmige Moleküle mit festen Dipolen.

Die potentielle Energie eines Molekülpaares, von denen jedes in ihrem Mittelpunkte einen Dipol mit Moment μ_1 trägt, oder deren gegenseitige Kraftwirkung äquivalent ist mit der Kraftwirkung solcher Dipole, ist

$$u = \frac{\mu_1^2}{r^3}(2\cos\Theta_1\cos\Theta_2 + \sin\Theta_1\sin\Theta_2\cos\varphi). \tag{7}$$

Um P nach Gl. (6) zu berechnen, schreiben wir

$$2\cos\Theta_1 = g\cos\psi \qquad \text{und}$$
$$\sin\Theta_1 = g\sin\psi \qquad (g \geq 0,\ 0 < \psi < \pi),$$

so daß

$$2\cos\Theta_1\cos\Theta_2 + \sin\Theta_1\sin\Theta_2\cos\varphi = g(\cos\psi\cos\Theta_2 + \sin\psi\sin\Theta_2\cos\varphi).$$

Wir zeichnen in der Ebene, welche die Gerade BA und die Achse des Dipols in A ent-

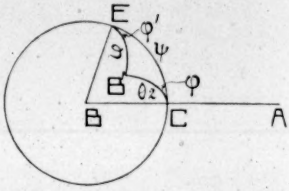


Fig. 2.

hält, einen Winkel $CBE = \psi$, und führen die Winkel $EBB' = \vartheta$ und $CEB' = \varphi'$ als neue unabhängige Variabeln ein an der Stelle von Θ_2 und φ. Integration nach φ' gibt 2π. Die Integration nach ϑ kann auch leicht ausgeführt werden. Führen wir dann g als unabhängige Variable ein statt Θ_1, so erhalten wir

$$P = \pi\int_a^\infty r^2\, dr \cdot G, \tag{8}$$

mit

$$G = \frac{2}{c\sqrt{3}}\int_1^2 \frac{dg}{\sqrt{g^2-1}}\,(e^{cg} - e^{-cg} - 2cg),$$

wo $c = \dfrac{h\mu_1^2}{r^3}$. Wir entwickeln $e^{cg} - e^{-cg}$ in eine Reihe nach steigenden Potenzen von g, und integrieren dann. Schreiben wir

$$v = \frac{\mu_1^2}{\sigma^3} \tag{9}$$

für die potentielle Energie von zwei sich berührenden Molekülen, deren Achsen einander parallel sind und senkrecht zur Verbindungslinie der Mittelpunkte stehen, so erhalten wir schließlich

$$B = \tfrac{1}{2} n\cdot\tfrac{4}{3}\pi\sigma^3\left\{1 - \tfrac{1}{3}\cdot q_1(hv)^2 - \tfrac{1}{3}\tfrac{1}{5}\cdot q_2(hv)^4 - \tfrac{1}{5}\tfrac{1}{7}\cdot q_3(hv)^6 - \tfrac{1}{7}\tfrac{1}{9}\cdot q_4(hv)^8 \ldots\right\}, \tag{10}$$

wo

$$q_1 = 1 + 1\cdot\tfrac{1}{3}\cdot 3 = 2$$
$$q_2 = 1 + 2\cdot\tfrac{1}{5}\cdot 3 + 1\cdot\tfrac{1}{5}\cdot 3^2 = \frac{24}{5}$$
$$q_3 = 1 + 3\cdot\tfrac{1}{5}\cdot 3 + 3\cdot\tfrac{1}{5}\cdot 3^2 + 1\cdot\tfrac{1}{7}\cdot 3^3 = \frac{464}{35}$$
$$q_4 = 1 + 4\cdot\tfrac{1}{5}\cdot 3 + 6\cdot\tfrac{1}{5}\cdot 3^2 + 4\cdot\tfrac{1}{7}\cdot 3^3 + 1\cdot\tfrac{1}{9}\cdot 3^4 \text{ usw.},$$

oder

$$B = \tfrac{1}{2} n\cdot\tfrac{4}{3}\pi\sigma^3\left\{1 - \frac{1}{3}(hv)^2 - \frac{1}{75}(hv)^4 - \frac{29}{55125}(hv)^6 \ldots.\right\}. \tag{11}$$

Weil nach (6) h hierin durch $\dfrac{1}{kT}$ zu ersetzen wäre, erhalten wir also für B eine Reihe, die nur gerade Potenzen von T^{-1} enthält.

1) Für die Ableitung siehe man Comm. Leiden Suppl. Nr. 24b, § 6.

§ 4. Der zweite Virialkoeffizient für kugelförmige Moleküle mit festen achsensymmetrischen Quadrupolen.

Wir betrachten jetzt die gegenseitige Kraftwirkung der Moleküle dadurch verursacht, daß dieselben in ihrem Mittelpunkt einen Quadrupol tragen, welcher aus zwei Dipolen besteht, deren Achsen in derselben Geraden liegen, aber entgegengesetzt gerichtet sind. Diese beiden Dipole liegen einander unendlich nahe, erzeugen aber dabei ein endliches Quadrupolmoment[1]). Für uns sind die Einzelheiten dieses Bildes nicht maßgebend, es genügt, daß das Kraftfeld des Moleküls äquivalent ist mit der Wirkung eines solchen Quadrupols[2]).

Es ist nun die potentielle Energie eines Molekülpaares:

$$u = \tfrac{3}{4}\frac{\mu_2^2}{r^5}\Big|1 - 5\cos^2\Theta_1 - 5\cos^2\Theta_2 - \\ - 15\cos^2\Theta_1\cos^2\Theta_2 + 2(4\cos\Theta_1\cos\Theta_2 + \\ + \sin\Theta_1\sin\Theta_2\cos\varphi)^2\Big|, \qquad (12)$$

wenn μ_2 das Moment des Quadrupols bedeutet.

$$P = \tfrac{1}{2}\sigma^3\sum_{n=1}^{n=\infty}(-1)^n\frac{1}{5n-3}\frac{1}{n!}(hv)^n\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Psi^n\sin\Theta_1\sin\Theta_2\,d\Theta_1\,d\Theta_2\,d\varphi. \qquad (16)$$

Schreiben wir abkürzend $[\Psi^n]$ für das Integral in (16) und entsprechend:

$$[A^p B^{2q} C^r] = \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} A^p B^{2q} C^r \sin\Theta_1\sin\Theta_2\,d\Theta_1\,d\Theta_2, \\ [\cos^r\varphi\cos^s 2\varphi] = \int_0^{2\pi}\cos^r\varphi\cos^s 2\varphi\,d\varphi, \qquad (17)$$

und beachten wir, daß $[\cos^{2l-1}\varphi] = 0$, $[\cos^{2l-1}2\varphi] = 0$, $[\cos^{2l-1}\varphi\cos^m\varphi] = 0$, wenn l und m positive ganze Zahlen sind, so finden wir:

$$[\Psi^n] = 2\pi[A^n] + \\ + \binom{n}{2}\Big[A^{n-2}B^2\Big]\Big[\cos^2\varphi\Big] + \binom{n}{2}\Big[A^{n-2}C^2\Big]\Big[\cos^2 2\varphi\Big] + \\ + \binom{n}{3}\binom{3}{1}\Big[A^{n-3}B^2C\Big]\Big[\cos^2\varphi\cos 2\varphi\Big] + \\ + \binom{n}{4}\Big[A^{n-4}B^4\Big]\Big[\cos^4\varphi\Big] + \binom{n}{4}\binom{4}{2}\Big[A^{n-4}B^2C^2\Big]\Big[\cos^2\varphi\cos^2 2\varphi\Big] + \\ \binom{n}{4}\binom{4}{4}\Big[A^{n-4}C^4\Big]\Big[\cos^4 2\varphi\Big] + \\ + \binom{n}{5}\binom{5}{1}\Big[A^{n-5}B^4C\Big]\Big[\cos^4\varphi\cos 2\varphi\Big] + \binom{n}{5}\binom{5}{3}\Big[A^{n-5}B^2C^3\Big]\Big[\cos^2\varphi\cos^3 2\varphi\Big] \\ + \binom{n}{6}\Big[A^{n-6}B^6\Big]\Big[\cos^6\varphi\Big] + \binom{n}{6}\binom{6}{2}\Big[A^{n-6}B^4C^2\Big]\Big[\cos^4\varphi\cos^2 2\varphi\Big] + \\ + \binom{n}{6}\binom{6}{4}\Big[A^{n-6}B^2C^4\Big]\Big[\cos^2\varphi\cos^4 2\varphi\Big] + \\ \binom{n}{6}\binom{6}{6}\Big[A^{n-6}C^6\Big]\Big[\cos^6 2\varphi\Big] + \\ + - \qquad (18)$$

Wir führen ein

$$v = \tfrac{3}{4}\frac{\mu_2^2}{\sigma^5}, \qquad (13)$$

dann ist $v =$ die potentielle Energie von zwei einander berührenden Molekülen, mit den Achsen der Quadrupole zugleich senkrecht zueinander und zu der Verbindungslinie der Mittelpunkte.

Wir setzen weiter

$$\Psi = 1 - 5\cos^2\Theta_1 - 5\cos^2\Theta_2 - \\ - 15\cos^2\Theta_1\cos^2\Theta_2 + 2(4\cos\Theta_1\cos\Theta_2 + \\ + \sin\Theta_1\sin\Theta_2\cos\varphi)^2,$$

oder

$$\Psi = A + B\cos\varphi + C\cos 2\varphi, \qquad (14)$$

wenn

$$A = 2(1 - 3\cos^2\Theta_1)(1 - 3\cos^2\Theta_2), \\ B = 16\sin\Theta_1\cos\Theta_1\sin\Theta_2\cos\Theta_2, \\ C = \sin^2\Theta_1\sin^2\Theta_2, \qquad (15)$$

so daß

$$u = v\frac{\sigma^5}{r^5}\Psi.$$

Entwickeln wir $e^{-hu} - 1$ in eine Reihe nach steigenden Potenzen von hu, und integrieren wir in (6) nach r, so erhalten wir

1) J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism., 3. ed., Vol. I, S. 197.
2) Wie dies in erster Näherung z. B. bei dem Bohr-Debyeschen Wasserstoffmolekül der Fall ist.

Schreiben wir

$$\left.\begin{aligned} A &= 2A_1A_2, & A_1 &= 1-3\cos^2\Theta_1,\\ B &= 16B_1B_2, & B_1 &= \sin\Theta_1\cos\Theta_1,\\ C &= C_1C_2, & C_1 &= \sin^2\Theta_1, \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

dann ist

$$[A^p B^{2q} C^r] = 2^{p+8q}\{[A_1^p B_1^{2q} C_1^r]_1^2 \ldots . \quad (20)$$

wo die eckigen Klammern im zweiten Glied sich jetzt auf Θ_1 allein beziehen:

$$[\ldots..] = \int_0^{\pi} \ldots . \sin\Theta_1 d\Theta_1.$$

Man findet

$$\left[A_1^p B_1^{2q} C_1^r\right] = 2^{p+q+r+1}\frac{(p+q+r)!}{(2p+4q+2r+1)(2p+4q+2r-1)\ldots..(2q+1)}\left|1-\binom{p}{1}\frac{2q+1}{p+q+r}+\binom{p}{2}\frac{(2q+1)(2q+3)}{(p+q+r)(p+q+r-1)}-\ldots..\right|, \quad (21)$$

mittels welcher Formel auch die speziellen Fälle: $[A_1^p]$, $[A_1^p B_1^{2q}]$ usw. berechnet werden können.

Von diesen Ausdrücken kann $[A_1^p]$ leichter mittels folgender Beziehung gefunden werden:

$$\left[A_1^p\right] = \left(-1\right)^p \frac{2^{p+1}}{2p+1} + \frac{2p}{2p+1}\left[A_1^{p-1}\right]. \quad (22)$$

Weiter ist

$$\left.\begin{aligned} \left[\cos^{2q}\varphi\right] &= \left[\cos^{2q} 2\varphi\right] = 2\pi\cdot\binom{2q}{2}\cdot\frac{1}{2^{2q}},\\ \left[\cos^{2q}\varphi\cos^{2r} 2\varphi\right] &= 2\pi\cdot\frac{1}{2^{q+2r}}\left|\binom{2r}{r}+\right.\\ &+\binom{q}{2}\cdot\frac{1}{2^2}\binom{2r+2}{r+1}+\binom{q}{4}\cdot\frac{1}{2^4}\binom{2r+4}{r+2}\ldots.\Big|,\\ \left[\cos^{2q}\varphi\cos^{2r-1} 2\varphi\right] &= 2\pi\cdot\\ \cdot\frac{1}{2^{q+2r}}&\left|\binom{q}{1}\binom{2r}{r}+\binom{q}{3}\frac{1}{2^2}\binom{2r+2}{r+1}\ldots.\right|. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Diese Formeln geben schließlich:

$$\left.\begin{aligned} P = \tfrac{1}{3}\pi\sigma^3\Big|&\frac{16}{15}(h\nu)^2-\frac{128}{735}(h\nu)^3+\\ &+\frac{18176}{37485}(h\nu)^4-\frac{262144}{419265}(h\nu)^5+\\ &+0{,}2360\,(h\nu)^6-0{,}1355\,(h\nu)^7+\\ &+0{,}1019\,(h\nu)^8\ldots..\Big|, \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

so daß

$$\left.\begin{aligned} B = \tfrac{1}{2}n\cdot\tfrac{1}{3}\pi\sigma^3\{&1-1{,}0667\,(h\nu)^2+\\ &+0{,}1741\,(h\nu)^3-0{,}4738\,(h\nu)^4+\\ &+0{,}6252\,(h\nu)^5-0{,}2360\,(h\nu)^6+\\ &+0{,}1355\,(h\nu)^7-0{,}1019\,(h\nu)^8\ldots..\}. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

§ 5. Bemerkungen in bezug auf die für Quadrupolmoleküle abgeleitete Formel.

Für niedrigere Temperaturen, z. B. beim Boyle-Punkt (die Temperatur bei der $B=0$), konvergiert die Reihe (25) sehr langsam, so daß da die oben angegebenen Glieder nicht genügen.

Beim Inversionspunkt des Joule-Kelvin-Effektes für kleinere Dichten ($T = T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$) beträgt das Glied mit $(h\nu)^8$ in (25) etwa $^1/_{800}$ von B_∞, dem Wert, zu welchem B sich nähern würde für $T=\infty$, falls die hier gefundenen Gleichungen da ihre Gültigkeit behalten sollten. Also könnten für den soeben genannten Inversionspunkt und für höhere Temperaturen die oben angegebenen Glieder als genügend angesehen werden, angenommen, daß keiner der folgenden Glieder unerwartet groß ist. Bei 0,75 $T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$ beträgt das oben genannte Glied $^1/_{80}$ von B_∞, so daß wir bei derselben Annahme da auf eine Genauigkeit von 1 Proz. (von B_∞) rechnen können.

Es ist mir nicht gelungen, eine Reihe abzuleiten, die für niedrigere Temperaturen besser geeignet ist.

Gleich wie für die Dipolmoleküle, so fehlt auch für die Quadrupolmoleküle das Glied mit T^{-1} in der Reihe für B. Während aber bei den Dipolen alle ungeraden Potenzen von T^{-1} fehlen, treten bei den Quadrupolen die höheren ungeraden Potenzen auf, obgleich der Koeffizient von T^{-3} noch relativ klein ist[1]).

Oberhalb 3 $T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$ sind mit einer Genauigkeit von $^1/_{1000}$, oberhalb 1,2 $T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$ mit einer Genauigkeit von $^1/_{100}$, die zwei ersten Terme von (25) genügend. Die Temperaturabhängigkeit von B entspricht dann der Annahme, daß in der van der Waalsschen Gleichung b unabhängig von T, und a proportional T^{-1} ist. Letztere Annahme wurde bereits von Clausius gemacht mit Rücksicht auf die Dampfspannungen von Kohlensäure. Eine Beziehung, welche übereinstimmt mit

$$B = B_\infty\left(1+\frac{b_2}{T^2}\right) \quad (26)$$

(mit einem negativen Wert von b_2), wurde auch von D. Berthelot[2]) geeignet gefunden, um die Kompressibilität bei nahezu normalen Dichten darzustellen. In diesen Untersuchungen wurde die angenäherte Gültigkeit jener Beziehung bis zu viel niedrigeren Temperaturen ausgedehnt als die oben angedeuteten. Es wird sich im nächsten

1) In Leiden, Suppl. Nr. 39b, Amsterdam Zittingsversl. Okt. 1915 wurden die allgemeinen Bedingungen angegeben, unter welchen das Glied mit T^{-1}, oder auch höhere ungerade Potenzen von T^{-1}, in B verschwinden.

2) D. Berthelot, Trav. et Mém., Bur. Internat. des Poids et Mesures, t. 13 (1907).

Paragraphen ergeben, daß tatsächlich Gl. (25) mit einer Gleichung von der Form (26) übereinstimmt bis zu bedeutend niedrigeren Temperaturen als oben angegeben wurde.

§ 6. Vergleich der für Dipol- und für Quadrupolmoleküle erhaltenen Formeln.

Zwecks dieses Vergleichs werden wir in den Formeln für B die Temperaturen ausdrücken in einer für jedes Gas spezifischen Reduktionstemperatur[1]) als Einheit. Nach dem, was in § 5 gesagt wurde über das Gebiet, in dem Gl. (25) verwendet werden kann, ist die Inversionstemperatur des Joule-Kelvin-Effektes bei kleinen Dichten für diesen Zweck geeignet. Diese Temperatur wird gefunden aus der Beziehung

$$B - T\frac{dB}{dT} = 0$$

oder

$$B + hv\,\frac{dB}{d(hv)} = 0.$$

Gl. (25) bzw. Gl. (11) geben

für Quadrupole:

$$hv_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)} = 0{,}576,$$

für Dipole:

$$hv_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)} = 0{,}969.$$

Schreiben wir $\dfrac{T}{T_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)}} = \mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}$, so erhalten wir weiter:

für Quadrupole:

$$\left.\begin{aligned} B = B_\infty \{ 1 - 0{,}3539\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-2} + 0{,}03327\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-3} - \\ - 0{,}05215\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-4} + 0{,}03964\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-5} - \\ - 0{,}00862\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-6} + 0{,}00285\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-7} - \\ - 0{,}00123\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-8} \ldots\ldots \}, \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

für Dipole:

$$\left.\begin{aligned} B = B_\infty \{ 1 - 0{,}3130\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-2} - 0{,}01175\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-4} - \\ - 0{,}00044\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-6} \ldots\ldots \}. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Die Tabelle I enthält einige Zahlen, berechnet aus Gl. (27) und (28).

Tabelle I.

$\frac{T}{T_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)}}$	$\frac{B}{B_\infty}$ Quadrupole	Dipole	van der Waals	Clausius-Berthelot
0,75	0,413	0,404	0,333	0,407
1	0,660	0,675	0,5	0,667
1,5	0,847	0,859	0,667	0,852
2	0,914	0,921	0,75	0,917
3	0,961	0,965	0,833	0,963
4	0,978	0,980	0,875	0,979

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung. Math. Enz. V. 10, § 28a.

Die Tabelle gibt auch einige Zahlen, berechnet aus der Gleichung

$$B = B_\infty \{ 1 - 0{,}5\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-1} \}, \quad (29)$$

welche aus der van der Waalsschen Gleichung mit konstanten a und b folgt, und ebenso einige berechnet aus

$$B = B_\infty \{ 1 - \tfrac{1}{3}\,\mathrm{t}_{(\mathrm{inv})}^{-2} \}, \quad (30)$$

welche aus Clausius' und Berthelots Annahme, das van der Waalssche a sei proportional T^{-1}, erhalten wird.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, ist im hier betrachteten Temperaturgebiet der Unterschied zwischen den Werten von B für Quadrupole und für Dipole gering, und zwar oberhalb 0,75 $T_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)}$ kleiner als 1 Proz. von B_∞, oder 2,3 Proz. von B. Im betrachteten Gebiet von Temperatur und Dichte werden also die Zustandsgleichungen für Dipol- und für Quadrupolgase schwer voneinander unterschieden werden können.

Weiter ergibt sich aus Tabelle I, daß die Werte von B für Quadrupole sowohl wie für Dipole sehr wenig abweichen von Gl. (30), und zwar über das ganze Gebiet oberhalb 0,75 $T_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)}$ weniger als 0,6 Proz. des Wertes von B_∞, und weniger als 1,5 Proz. des Wertes von B.

§ 7. Vergleich mit der Erfahrung. Wasserstoff.

Werte von B für ein zweiatomiges Gas im Temperaturgebiet, für welches die in (25) und (27) angegebenen Glieder genügen, sind bis jetzt nur bekannt für Wasserstoff. Weil, besonders aus der Untersuchung Debyes[1]) betreffs dielektrischer Konstante und Brechungsindex, klar geworden ist, daß die Moleküle der zweiatomigen elementaren Gase kein Dipolmoment besitzen, so werden wir die experimentellen Ergebnisse für Wasserstoff, besonders mit den für Quadrupole abgeleiteten Formeln zu vergleichen haben. Zu gleicher Zeit werden wir aber doch bisweilen die für Dipole abgeleiteten Formeln zum Vergleich mit heranziehen[2]).

Es wurde dazu B/B_{inv} für Wasserstoff als Funktion von $T/T_{\mathrm{inv}\,(\varrho=0)}$ in einem Diagramm dargestellt und mit den aus Gl. (27) bzw. (28) berechneten Werten verglichen. Die Werte von B für Wasserstoff sind für -140^0, -104^0, 0^0 und 100^0 C den Messungen von Kamerlingh Onnes und Braak[3]), für 20^0 C denen von

1) Vgl. P. Debye, diese Zeitschr. **13**, 97, 1912; W. C. Mandersloot, Diss. Utrecht 1914, S. 56; N. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 866, 1913.

2) Wir übergehen hier Betrachtungen über einen etwaigen Quanteneinfluß auf die Zustandsgleichung des Wasserstoffs.

3) H. Kamerlingh Onnes und C. Braak, Comm. Leiden No. 100a und b (Nov. 1907).

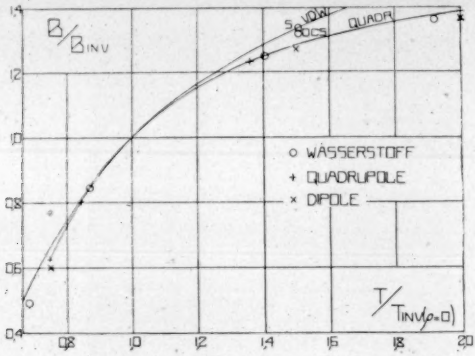


Fig. 3.

Schalkwijk[1]) und von Kamerlingh Onnes, Crommelin und Fräulein Smid[2]) entnommen. Die Temperatur des Inversionspunktes des Joule-Kelvin-Effektes für kleine Dichten (200,6° K) wurde den Berechnungen von J. P. Dalton[3]) entnommen. B_{inv}, der Wert von B für die soeben genannte Temperatur, wurde berechnet aus der in Leiden. Comm. Nr. 109a, § 7 mitgeteilten speziellen reduzierten Zustandsgleichung.

In dieser Weise wurde aber keine genügende Übereinstimmung erreicht, weder mit der Gleichung für Quadrupole, noch mit der für Dipole. Der Wert von B für 100° C weicht ziemlich bedeutend von den berechneten Kurven ab.

Das ist hauptsächlich dem Wert zuzuschreiben, der für $T_{inv\,(\varrho=0)}$ angenommen ist. Es zeigt sich, daß die für die Berechnung von $T_{inv\,(\varrho=0)}$ verwendete spezielle Zustandsgleichung in diesem Gebiet eine etwas weniger gute Übereinstimmung mit dem Experiment gibt, als in anderen Gebieten, und diese Tatsache hat einen bedeutenden Einfluß auf das für $T_{inv\,(\varrho=0)}$ erhaltene Resultat, eine Folge des Umstandes, daß in die Bestimmung von $T_{inv\,(\varrho=0)}$ der Wert von dB/dT eingeht.

Es wurde deswegen ein neuer Wert von $T_{inv\,(\varrho=0)}$ abgeleitet mit Hilfe einer Gleichung, die in diesem Temperaturgebiet sich gut an das Experiment anschließt. Dafür wurde eine Gleichung von der Form (26) gewählt, und die Konstanten aus den experimentellen Daten abgeleitet. Aus den Resultaten von Kamerlingh Onnes und Braak erhielten wir:

$$T_{inv\,(\varrho=0)} = 194{,}5, \quad B_{N\,inv} = 0{,}000465^{1}).$$

Fig. 3 zeigt, welche Übereinstimmung mittels dieser Werte der Konstanten erhalten wird[2]). Dabei ist zum Vergleich auch die aus der van der Waalsschen Gleichung mit konstanten Koeffizienten folgende Kurve aufgenommen.

Es zeigt sich jetzt, daß für das betrachtete Temperaturgebiet die Werte von B für Wasserstoff sowohl mit der für kugelförmige Quadrupolmoleküle abgeleiteten Gleichung als mit der für kugelförmige Dipolmoleküle in Übereinstimmung gebracht werden können. Aus dem oben angeführten Grunde werden wir aber nur die Übereinstimmung mit der für Quadrupole gültigen Gleichung als wesentlich betrachten.

Aus dem für B_{inv} gefundenen Wert erhalten wir dann für σ[3]):

$$\sigma = 2{,}32 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Aus $T_{inv\,(\varrho=0)}$ folgt dann[4]):

$$v = 1{,}53 \times 10^{-14},$$

1) J. C. Schalkwijk, Diss. Amsterdam 1902, S. 116; auch Comm. Leiden, No. 78, S. 22.

2) H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin und Fräulein E. J. Smid, Comm. Leiden, No. 146b (Juni 1915).

3) J. P. Dalton, Leiden. Comm. No. 109a (März 1909).

1) Hierin bedeutet der Index N, daß das Volum in der Zustandsgleichung in das Normalvolum als Einheit ausgedrückt gedacht ist.

2) Die den Messungen von Schalkwijk und von Kamerlingh Onnes, Crommelin und Fräulein Smid entnommenen Werte sind angedeutet mit S, bzw. OCS.

3) Aus $B_{N\,inv} = 0{,}000465$, und $B_{inv}/B_\infty = 0{,}660$ (Tab. I), folgt $B_{N\infty} = 0{,}000705$. $AN_0{}^2C = 0{,}99942$ (Comm. Leiden Nr. 100b) gibt dann $B_{\Theta\infty} = 0{,}000705$. $B_{M\infty} = 0{,}000705 \times 22412 = 15{,}80 = {}^1/_2 N.\, {}^4/_3 \pi\sigma^3$. Mit $N = 6{,}06 \times 10^{23}$ nach Millikan ergibt sich dann der im Text gegebene Wert für den Diameter des Moleküls. Für die Bedeutung der Indizes N, Θ und M vgl. H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung Math. Enz. V. 10 (Leiden. Suppl. Nr. 23) Einheiten δ.

4) Berechnet aus $T_{inv\,(\varrho=0)} = 194{,}5$, $h\nu_{inv} = 0{,}576$ (§ 6), Gl. (6) und $k = 1{,}37 \times 10^{-16}$.

und weiter aus (13) das Moment des Quadrupols:

$$\mu_2 = 2{,}03 \times 10^{-26} \text{ [elektrost. Einh.} \times \text{cm}^2\text{]}.$$

Daß die elektrischen Ladungen im Wasserstoffmolekül derart angeordnet sind, daß sich dieser Wert für das Quadrupolmoment ergibt, ist als sehr gut möglich zu betrachten, wie man an einem einfachen Beispiel leicht einsieht[1]).

§ 8. Weiterführung der Rechnung für Quadrupole[2]). Wie in § 5 bemerkt wurde, geben die Rechnungen von § 4 den Wert von B bis $\frac{3}{4}\ T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$ herab mit einer Genauigkeit von 1 Proz. (von B_∞). Die Rechnungen sind jetzt weitergeführt, so daß die Reihe für B mit der genannten Genauigkeit verwendet werden kann bis zu $\frac{1}{2}\ T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$ herab, d. h. für Wasserstoff bis zu etwa $96^0\ K$. Dieses umfaßt das ganze Gebiet oberhalb des Boyle-Punktes.

Indem wir der Gleichung (25) die neuberechneten Terme hinzufügen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} B = {} & \tfrac{1}{2} n \cdot \tfrac{1}{3}\pi\sigma^3 \{ 1 - 1{,}0667\,(h\nu)^2 + \\ & + 0{,}1741\,(h\nu)^3 - 0{,}4738\,(h\nu)^4 + \\ & + 0{,}6252\,(h\nu)^5 - 0{,}2360\,(h\nu)^6 + \\ & + 0{,}1355\,(h\nu)^7 - 0{,}1019\,(h\nu)^8 + \\ & + 0{,}05934\,(h\nu)^9 - 0{,}03579\,(h\nu)^{10} + \\ & + 0{,}01910\,(h\nu)^{11} - 0{,}00993\,(h\nu)^{12} + \\ & + [0{,}0048\,(h\nu)^{13} - 0{,}0022\,(h\nu)^{14}] \ldots \}. \end{aligned} \quad (31)$$

Die Koeffizienten bis zu dem von $(h\nu)^{12}$ sind mit den Gleichungen von § 4 berechnet worden. Dagegen sind diejenigen von $(h\nu)^{13}$ und $(h\nu)^{14}$ nur vorläufige Werte, und deswegen zwischen eckige Klammern gesetzt. Tatsächlich fanden wir bei der Berechnung der vorhergehenden Terme, daß das Verhältnis des ganzen Koeffizienten zur Summe der zwei größten der Glieder, aus denen er nach Gleichung (18) gebildet ist, sich nur sehr wenig ändert. Für die Koeffizienten von $(h\nu)^9$ bis $(h\nu)^{12}$ beträgt dieses Verhältnis: 1,287, 1,289, 1,275, 1,277. Für die Koeffizienten von $(h\nu)^{13}$ und $(h\nu)^{14}$ nahmen wir darum ein Verhältnis von 1,275 an. Die Berechnung der Summe der zwei größten Glieder, welche durch die zwei ersten Glieder von Gleichung (18) geliefert werden, kann bedeutend abgekürzt werden durch Anwendung der Formel

$$[A_1^{n-2}\ B_1^2] = \frac{1}{6\,(n-1)}\,[A_1^n], \quad (32)$$

während $[A_1^n]$ aus $[A_1^{n-1}]$ berechnet wird mit Hilfe der Gleichung (22).

Indem wir die neu berechneten Glieder hinzufügen geht Gleichung (27) über in:

$$\begin{aligned} B = B_\infty \{ & 1 - 0{,}3539\ t_{(\text{inv})}^{-2} + 0{,}03327\ t_{(\text{inv})}^{-3} - \\ & - 0{,}05215 t_{(\text{inv})}^{-4} + 0{,}03964\ t_{(\text{inv})}^{-5} - 0{,}00862\ t_{(\text{inv})}^{-6} + \\ & + 0{,}00285 t_{(\text{inv})}^{-7} - 0{,}00123 t_{(\text{inv})}^{-8} + 0{,}000414 t_{(\text{inv})}^{-9} - \\ & - 0{,}0001147\ t_{(\text{inv})}^{-10} + 0{,}0000442\ t_{(\text{inv})}^{-11} - 0{,}0000132 \\ & t_{(\text{inv})}^{-12} + [0{,}00000037\ t_{(\text{inv})}^{-13} - 0{,}000000107\ t_{(\text{inv})}^{-14}] \cdots \}. \end{aligned} \quad (33)$$

Das letzte Glied in Gleichung (33) wird $= {}^1/_{50}\ B_\infty$ für $t_{(\text{inv})} = 0{,}49$. Bis zu dieser Temperatur können wir die Genauigkeit auf 1 Proz. von B_∞ veranschlagen.

Zur Tabelle I können wir jetzt die folgenden Zahlen hinzufügen:

Tabelle Ia.

T / $T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$	B/B_∞			
	Quadrupole	Dipole	v. d. Waals	Clausius-Berthelot
0,5	−0,105	−0,471	0,000	−0,333
0,6	+0,147	+0,011	+0,167	+0,074

Zur Berechnung von B/B_∞ für Dipole wurde der Gleichung (28) das Glied $-0{,}0000123\,t_{(\text{inv})}^{-8}$ zwischen den $\{\}$ hinzugefügt.

Es ergibt sich also, daß die Werte von $B\,B_\infty$ für Quadrupole und für Dipole unterhalb $0{,}75\ T_{\text{inv}\,(\varrho=0)}$ mehr und mehr zu divergieren anfangen, und zwar in der Richtung, daß die Dipole eine größere Attraktion aufweisen. Die nach Clausius-Berthelot berechneten Werte liegen noch immer zwischen jenen.

§ 9. Weitere Prüfung an Wasserstoff.

In Fig. 4 sind die experimentellen Daten für B von Wasserstoff (vgl. § 7) verglichen mit den für Quadrupole und für Dipole berechneten Werten. Wie in Fig. 3 sind die verschiedenen Kurven im Inversionspunkt des Joule-Kelvin-Effektes für kleine Dichten zum Anschluß gebracht.

Es zeigt sich, daß bei den niedrigeren Temperaturen die experimentellen Werte von B zwischen der Kurve für Quadrupole und der für Dipole liegen[1]). Dieses ist (vgl. § 8) auch der Fall mit der Kurve, die aus der Clausius-Berthelotschen Annahme folgt (gestrichene

1) Wenn man annimmt, der Quadrupol bestehe aus zwei positiven Ladungen e im Abstand d voneinander, und einer negativen Ladung $-2e$ in der Mitte zwischen denselben, so daß $\mu_2 = {}^1/_2 e d^2$, und man setzt $e =$ der Ladung eines Elektrons $= 4{,}77 \times 10^{-10}$ (Millikan), so findet man $d = 0{,}92 \times 10^{-8}$ cm. Vgl. weiter, besonders auch für das Bohr-Debyesche Wasserstoffmolekül, § 11.

2) Die §§ 8—10 wurden von Frl. C. van Leeuwen und mir bearbeitet.

1) Von den von Kamerlingh Onnes und Braak gegebenen Werten von B bildet der Wert für $t = -139{,}85^0$ ($t_{(\text{inv})} = 0{,}865$) die einzige Ausnahme von dieser Regel.

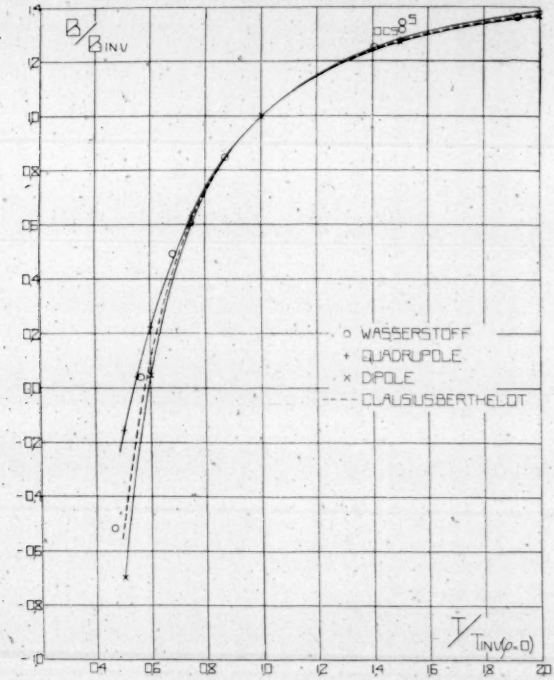


Fig. 4.

Kurve in Fig. 4). Nach steigenden Werten von B/B_{inv} bei gleichem $T/T_{inv\,(\varrho=0)}$ ist die Reihenfolge: Dipole, Clausius-Berthelot, Wasserstoff, Quadrupole.

§ 10. Der Boyle-Punkt.

Für das Verhältnis der Temperatur T_B des Boyle-Punktes ($B = 0$) zur Temperatur des Inversionspunktes des Joule-Kelvin-Effektes bei kleinen Dichten erhalten wir:

	$T_B/T_{inv\,(\varrho=0)}$
van der Waals (a und b unabhängig von T)	0,5
Quadrupole	0,539
Wasserstoff[1])	0,552
Clausius-Berthelot	0,577
Dipole	0,592.

In diesen Zahlen erscheint dieselbe Reihenfolge als in § 9.

1) $T_B = 107{,}4$ nach Kamerlingh Onnes und Braak, Comm. Leiden Nr. 100 a § 22. Für $T_{inv\,(\varrho=0)}$ vgl. § 7.

Die Quadrupolmomente der Sauerstoff- und der Stickstoffmoleküle.

§ 11. In § 7 wurde gezeigt, daß man von dem zweiten Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung für Wasserstoff, im Temperaturgebiet zwischen $+100^0$ C und -100^0 C (nach § 9 noch bis zu niedrigeren Temperaturen), Rechenschaft geben kann durch die Annahme, daß die Moleküle wie elektrische Quadrupole mit konstantem Quadrupolmoment[1]) aufeinander wirken, falls man die Abstoßungen, welche bei kleinen Abständen vorherrschend werden, ersetzen darf durch Stoßkräfte, welche auftreten würden, wenn die Moleküle wie harte Kugeln mit bestimmtem Radius gegeneinanderstoßen würden. Dabei wurde auch das Quadrupolmoment des Wasserstoffmoleküls bestimmt, wobei es sich zeigte, daß eine solche gegenseitige Stellung der zwei Kerne und der zwei Elektronen, aus denen das H_2-Molekül aufgebaut ist, daß dieses das geforderte Quadrupolmoment besitzen würde, sehr wohl möglich

1) In §§ 15—18 werden wir sehen, inwieweit die Beweglichkeit der Elektronen im Molekül, welche im Wert der dielektrischen Konstante zum Ausdruck kommt, von Einfluß ist auf den zweiten Virialkoeffizienten.

Tabelle II.

Sauerstoff			Stickstoff		
T	$B_\theta \times 10^3$		T	$B_\theta \times 10^3$	
472,6	+ 0,273	Amagat	472,5	+ 0,690	Amagat
372,6	— 0,088	„	372,45	+ 0,324	„
293,1	— 0,848	Onnes en Hyndman	290,6	— 0,298	Leduc 1910
288,7	— 0,694	„	289,1	— 0,234	Amagat
288,7	— 0,739	Amagat	288,0	— 0,316	Rayleigh
288,1	— 0,645	Leduc 1910	273,1	— 0,372	Amagat
284,3	— 0,791	Rayleigh			
273,1	— 0,812	Onnes en Hyndman			
273,1	— 0,928	Amagat			

ist. Damit war wahrscheinlich gemacht, und das war vorläufig das Hauptziel jener Betrachtungen, daß die molekulare Anziehung, wenigstens im betrachteten Gebiet von Dichten, auch für homopolare Moleküle erklärt werden kann aus den elektrischen Kräften, welche ausgehen von den Kernen und Elektronen, aus denen das Molekül aufgebaut ist.

Obgleich es auf der Hand lag, weiter das von der Zustandsgleichung geforderte Quadrupolmoment zu vergleichen mit dem von Bohr-Debye für das Wasserstoffmolekül aufgestellte Modell, wurde dieses unterlassen in Anbetracht der Schwierigkeiten, besonders auch was die magnetischen Eigenschaften betrifft, welche diesem Modell ankleben. Inzwischen ist von Burgers[1]) das Quadrupolmoment des Bohr-Debyeschen Wasserstoffmoleküls berechnet worden. Er fand eine merkwürdige Übereinstimmung mit dem in § 7 abgeleiteten Wert: aus der Zustandsgleichung[2]):

$$2{,}03 \times 10^{-26} \text{ (e.-st. Einh. cm}^2\text{)}$$

nach Bohr-Debye:

$$2{,}05 \times 10^{-26} \text{ („ „ „ „).}$$

Wie günstig dieses Resultat auch für das Bohr-Debyesche Modell ausfällt, scheint es doch wahrscheinlich zu sein, daß die stetig anwachsenden Schwierigkeiten, die sich gegen jenes Modell erheben[3]), uns zwingen werden, uns nach einem anderen Modell umzusehen. Dennoch wird die Berechnung des Quadrupolmoments ihr Interesse behalten, weil sie, mit Vorbehalt wegen der Unsicherheit, welche die vereinfachende Annahme der Stoßkräfte mit sich bringt, eine wichtige Zahl liefert, mit dem bei der Konstruktion des definitiven Modells Rechnung getragen werden muß. In diesem Sinne scheint es wichtig, auch die Quadrupolmomente anderer Gase zu berechnen. Im nächsten Paragraph wird dieses für Sauerstoff und Stickstoff gemacht.

§ 12. Für die zweiten Virialkoeffizienten von Sauerstoff und Stickstoff verfügen wir im Temperaturgebiet, für das der zweite Virialkoeffizient für Quadrupolmoleküle berechnet ist, über die folgenden Daten[1]). (Siehe Tabelle II.)

Diese Daten erlauben nicht zu kontrollieren, ob der Verlauf von B mit der Temperatur mit dem für kugelförmige Quadrupolmoleküle berechneten übereinstimmt. Nehmen wir aber an, daß dieses für das betrachtete Temperaturgebiet genügend genau der Fall ist[2]), so lassen sie zu, das Quadrupolmoment sowie den Diameter der kugelförmig gedachten Moleküle zu bestimmen.

Wir verwenden dazu die in §§ 6 und 8 für kugelförmige Quadrupolmoleküle gegebenen Werte von B/B_∞ für verschiedene Werte von $T/T_{\text{inv}\,(\varphi=0)}$. Durch Anwendung der Methode der logarithmischen Diagramme[3]) erhalten wir: für Sauerstoff:

für die Inversionstemperatur des Joule-Kelvin-Effekts bei kleinen Dichten:

$$T_{\text{inv}\,(\varphi=0)} = 723 \quad (450^0 \text{ C}),$$

für die potentielle Energie der Moleküle bei Berührung (mit den Quadrupolachsen senkrecht zueinander und senkrecht zur Verbindungslinie der Mittelpunkte):

$$v = 5{,}71 \times 10^{-14},$$

1) J. M. Burgers, Diss. Leiden, S. 186, 1918.

2) Dieser Wert wird noch eine kleine Änderung erfahren, wenn man Rechnung hält mit dem Umstande, daß die Moleküle in einanders Kraftfeld polarisiert werden (vgl. § 18).

3) Vgl. Frl. H. J. van Leeuwen, diese Zeitschr. 17, 196, 1916. J. M. Burgers, Versl. K. Ak. Amsterdam 25, 404, 1916. Frl. G. Laski, diese Zeitschr. 20, 556, 1919. W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 632, 1919.

1) Ich entnehme diese Zahlen Rechnungen, ausgeführt von Herrn M. Daniëls. Dabei ist für die Beobachtungen von Amagat ausgegangen von den durch Kamerlingh-Onnes im Leiden. Comm. Nr. 71 publizierten Virialkoeffizienten. Der Index θ deutet an, daß in der Zustandsgleichung v auf das theoretische Normalvolum als Einheit bezogen ist. Vgl. H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung. Math. Enz. V. 10, Einheiten b.

2) Bei Wasserstoff treten in diesem Gebiet schon Abweichungen auf, vgl. § 9.

3) Vgl. H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, Math. Enz. V. 10 § 33, und W. H. Keesom, Leiden. Comm. Nr. 25.

für den Diameter des Moleküls:

$$\sigma = 2{,}65 \times 10^{-8}$$

und für das Quadrupolmoment:

$$\mu_2 = 3{,}55 \times 10^{-26} \text{ [e.-st. Einh.} \times \text{cm}^2\text{]}.$$

Für Stickstoff:

$T_{\text{inv}\,(\varphi=0)} = 604$ (331° C)

$v = 4{,}77 \times 10^{-14}$,

$\sigma = 2{,}98 \times 10^{-8}$,

$\mu_2 = 3{,}86 \times 10^{-26}$ [e.-st. Einh. $\times$ cm^2].

§ 13. Zur näheren Beurteilung der Bedeutung des für Sauerstoff für das Quadrupolmoment erhaltenen Wertes haben wir uns noch zu fragen, ob vielleicht die magnetische Anziehung zwischen den paramagnetischen Sauerstoffmolekülen einen merklichen Beitrag zu B liefert. In diesem Falle würde doch das Quadrupolmoment kleiner sein müssen, als oben mit Vernachlässigung davon berechnet wurde. Eine nähere Rechnung lehrt aber, daß das nicht der Fall ist.

Nach Weiß und Piccard[1]) würde n. l. Sauerstoff 14 Magnetonen pro Molekül besitzen, was für das magnetische Moment des Moleküls ergibt:

$$\mu = 2{,}6 \times 10^{-20}.$$

Im Leiden. Comm. Suppl. Nr. 25 § 4 wurde aber berechnet, daß ein Dipolmoment

$$\mu = 9{,}47 \times 10^{-19}$$

nötig sein würde, um daraus die molekulare Anziehung zu erklären. Tatsächlich ist das magnetische Moment nur $^1/_{39}$ davon. Wenn man in Betracht zieht, daß die statistisch übrigbleibende molekulare Attraktion proportional μ^4 ist, so ergibt sich, daß das magnetische Moment einen hier nicht in Betracht kommenden Beitrag zur molekularen Attraktion gibt.

§ 14. Es sei noch einmal ausdrücklich hervorgehoben, daß die Rechnungen sowohl von § 12 wie von § 7 ausgehen von der Voraussetzung, daß die Moleküle gegeneinanderstoßen, als wären sie harte Kugeln mit konstantem Diameter. Wenn dieses nicht der Fall ist und das Verhalten beim Stoß einem Wert von σ entsprechen würde, der von der Temperatur abhängig ist, so würde dieses sich in B fühlen lassen in der Form von Gliedern, die ebenfalls von T abhängig sind. Man würde dann also die Temperaturabhängigkeit von B nicht mehr, wie hier gemacht ist, ganz auf Rechnung der molekularen Attraktion stellen dürfen. Es wäre möglich, daß dadurch die Werte der Quadrupolmomente nicht unbedeutend abgeändert werden müssen.

1) P. Weiß und A. Piccard, C. R. 155, 1234, 1912.

§ 15. Debyes Ansatz zur Erklärung der van der Waalsschen Kohäsionskräfte.

Debye hat in der schon in § 1 genannten Arbeit darauf hingewiesen, daß die van der Waalsschen Kohäsionskräfte dadurch erklärt werden könnten, daß ein Molekül im Feld eines Nachbarmoleküls ein induziertes Dipolmoment erlangt und dann auf Grund dieses Dipolmoments vom induzierenden Molekül angezogen wird. Mehr speziell betrachtete Debye Gase, deren Moleküle kein eigenes Dipolmoment besitzen, und nahm er an, daß das Feld dieser Moleküle in erster Näherung als das eines Quadrupols betrachtet werden kann. Für eine erste Orientierung wurde dabei abgesehen von der mittleren Anziehung, welche jene Moleküle schon wegen ihrer eigenen Quadrupolmomente aufeinander dadurch ausüben, daß zwei in einanders Nähe kommende Moleküle einander derart zu richten bestreben, daß die Fälle, in denen sie einander anziehen werden, häufiger sind als die, in denen sie einander abstoßen. Tatsächlich wird das, wie auch Debye schon bemerkt, erlaubt sein bei genügend hoher Temperatur, weil da diese mittlere Anziehung verschwindet wegen der Wärmebewegung, die das gegenseitige Richten der Moleküle verhindert.

Dagegen wurde in den vorigen Paragraphen gezeigt, daß die molekulare Attraktion in Wasserstoff, jedenfalls insoweit sie in den zweiten Virialkoeffizienten eingeht, erklärt werden kann aus dem Umstand, daß die Moleküle ein Quadrupolmoment besitzen, und wurde da von einem Beitrag zu der Attraktion, der eine Folge von der Beweglichkeit der Elektronen im Molekül sein würde, abgesehen.

In Wirklichkeit wird man, wie Debye richtig bemerkt, zur Berechnung der molekularen Anziehung, sowohl die Anziehung, welche die betrachteten Moleküle wegen ihrer eigenen Quadrupolmomente aufeinander ausüben, ins Auge fassen müssen, wie jene, welche besonders von Debye betrachtet wurde und die eine Folge ist der Polarisierbarkeit der Moleküle in einem elektrischen Felde.

Wir werden uns in dieser Mitteilung mehr speziell mit dem Einfluß der molekularen Anziehung auf die Zustandsgleichung beschäftigen, und uns dabei auf den zweiten Virialkoeffizienten beschränken.

Man kann sich nun die Frage stellen: welche der beiden genannten Beiträge zur molekularen Attraktion hat bei den Temperaturen, bei welchen Messungen über die Zustandsgleichung gemacht worden sind, den größten Einfluß auf den zweiten Virialkoeffizienten?

§ 16. Vorläufige Orientierung.

Der

Kürze halber werden wir den Beitrag zur Attraktion, welcher den eigenen Quadrupolmomenten zu verdanken ist, mit dem Namen „Quadrupolattraktion" andeuten, den Beitrag, welcher von den Kräften herrührt, die von den Quadrupolen auf die in den Molekülen induzierten Dipole ausgeübt werden, mit dem Namen „induzierte Attraktion". Ebenso die Glieder im zweiten Virialkoeffizienten, welche der Quadrupolattraktion zu verdanken sind, „Quadrupolglieder", jene welche von der induzierten Attraktion herrühren „induzierte Glieder".

Zwischen diesen beiden besteht dieser wichtige Unterschied, daß die Quadrupolglieder bei hohen Temperaturen proportional T^{-2} werden, während dagegen die induzierten Glieder in diesem Gebiet proportional T^{-1} werden. Man kann dieses auch so ausdrücken, daß die van der Waalsschen Attraktionskräfte beim erstgenannten Ansatz bei hohen Temperaturen proportional T^{-1}, beim letztgenannten Ansatz dagegen konstant werden. Nun hat sich schon in § 7 (vgl. Fig. 3, und auch § 9) ergeben, daß der zweite Virialkoeffizient vielmehr ein Verhalten zeigt, daß der Annahme von Quadrupolattraktion entspricht, und nicht mit der Annahme übereinstimmt, daß das van der Waalssche a konstant sei, wie es doch für hohe Temperaturen durch die induzierte Attraktion verlangt werden würde. Dieses weist schon darauf, daß man erwarten muß, daß die Quadrupolterme, jedenfalls bei Wasserstoff, die Überhand haben.

Dieser Schluß wird unterstützt, wenn man die Werte, welche Debye für das Quadrupol bei alleiniger Annahme induzierter Attraktion ableitet, vergleicht mit dem in § 7 gefundenen Quadrupolmoment. Debye findet (l. c. Tab. I) für Wasserstoff $3{,}20 \times 10^{-26}$, während nach § 7 ein Quadrupolmoment von $2{,}03 \times 10^{-26}$ schon eine Quadrupolattraktion gibt, die genügt, um die experimentell gefundene Zustandsgleichung zu erklären. Da nun der erste der Quadrupolterme proportional der vierten Potenz des Quadrupolmoments ist, so würden also die Debyeschen Quadrupole eine viel zu große Quadrupolattraktion liefern.

Man kommt zu dem selben Schluß für Sauerstoff und Stickstoff, für welche Gase die Quadrupolmomente bei Vernachlässigung der induzierten Attraktion in § 12 berechnet wurden:

O_2: Debye: $11{,}2 \times 10^{-26}$, § 12: $3{,}55 \times 10^{-26}$
N_2 $13{,}3$ „ $3{,}86$ „

Zwingend wird der Schluß, daß die Quadrupolattraktion für die genannten Gase die Überhand hat über die induzierte Attraktion, falls man bei der Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten auch die induzierte Anziehung in Rechnung zieht. Dieses geschieht im nächsten Paragraphen.

§ 17. Der zweite Virialkoeffizient für kugelförmige polarisierbare Quadrupolmoleküle.

Wir nehmen an, daß der Polarisationszustand der Moleküle (Verschiebung der Elektronen aus ihren Gleichgewichtszuständen oder -bahnen) in jedem Augenblick dem Felde entspricht, in dem sich das Molekül dann befindet. Weiter, daß das Molekül isotrop polarisierbar ist, daß also das induzierte Dipolmoment die Richtung des elektrischen Feldes E hat, und gleich ist

$$\mu_{1i} = \alpha E. \qquad (34)$$

Es deutet hier der Index i an, daß wir es mit einem Dipolmoment zu tun haben, während der Index i hier und weiter immer andeuten wird, daß die betrachtete Größe von der elektrostatischen Induktion herrührt.

Die Energie des induzierten Dipols im Felde E beträgt (vgl. Debye l. c.),

$$-\tfrac{1}{2}\alpha E^2. \qquad (35)$$

Befindet sich der induzierte Dipol in einem Punkte P des Feldes eines achsensymmetrischen Quadrupols A mit einem Quadrupolmoment μ_2 (Fig. 5) derart, daß PA den Winkel Θ mit der

Fig. 5.

Achse des Quadrupols macht, so findet man für die Energie des induzierten Dipols:

$$-\frac{9}{8}\frac{\alpha\mu_2^2}{r^8}\left\{\sin^4\Theta + 4\cos^4\Theta\right\}. \qquad (36)$$

Die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten schließt sich jetzt ganz der Rechnung in § 4 an. Die Energie des durch r, Θ_1, Θ_2, und φ (Fig. 1) gekennzeichneten Molekülpaares wird jetzt dadurch erhalten, daß man dem dort gegebenen Quadrupolterm

$$u_i = \frac{3}{4}\frac{\mu_2^2}{r^5}\{1 - 5\cos^2\Theta_1 - 5\cos^2\Theta_2 - 15\cos^2\Theta_1\cos^2\Theta_2 + 2(4\cos\Theta_1\cos\Theta_2 + \sin\Theta_1\sin\Theta_2\cos\varphi)^2\} \qquad (37)$$

den induzierten Term hinzufügt:

$$u_i = -\frac{9}{8}\frac{\alpha\mu_2^2}{r^8}\{\sin^4\Theta_1 + \sin^4\Theta_2 + 4\cos^4\Theta_1 + 4\cos^4\Theta_2\}. \quad (38)$$

Hierzu wäre noch ein Term zu addieren, herrührend von den Kräften, welche die beiden induzierten Dipole aufeinander ausüben. Dieser Term würde α^2 enthalten. Wir werden aber vorläufig Terme mit α^2 fortlassen.

Wir entnehmen § 4 die Bezeichnung:

$$v = \frac{3}{4}\frac{\mu_2^2}{\sigma^5}, \quad (39)$$

indem wir der Kürze halber v schreiben statt v_q für die potentielle Energie des Molekülpaares bei Berührung bei ebendort genannten Richtungen der Quadrupolachsen, und bei alleiniger Berücksichtigung der Quadrupolattraktion. Weiter

$$u_i = v\frac{\sigma^5}{r^8}\Psi, \quad (40)$$

wo Ψ durch (14) und (15) gegeben ist.

Wir führen jetzt ein

$$\Psi = \sin^4\Theta_1 + \sin^4\Theta_2 + 4\cos^4\Theta_1 + 4\cos^4\Theta_2. \quad (41)$$

Dann ist

$$u_i = -\frac{3}{2}v\frac{\alpha\sigma^5}{r^8}\Psi. \quad (42)$$

Der zweite Virialkoeffizient wird jetzt gegeben durch Gleichung (5) mit

$$P = \frac{1}{2}\int_\sigma^\infty\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^{2\pi}(e^{-hu_q - hu_i} - 1)\, r^2\sin\Theta_1\sin\Theta_2\, dr\, d\Theta_1\, d\Theta_2\, d\varphi. \quad (43)$$

Entwickeln wir nach steigenden Potenzen von h, und lassen wir dabei Terme mit α^2 usw. fort, so fällt P auseinander in

$$P = P_q + P_i, \quad (44)$$

wo P_q durch Gleichung (16) und schließlich Gleichung (24) gegeben ist, und nach Integration nach r:

$$P_i = \frac{3}{20}a\,hv\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\Psi\{1 - \frac{1}{2!}hv\Psi + \frac{1}{3!}(hv)^2\Psi^2 - \ldots\}\sin\Theta_1\sin\Theta_2\, d\Theta_1\, d\Theta_2\, d\varphi. \quad (45)$$

Die Integration weiter ausführend, bekommt man:

$$P_i = \frac{16}{5}\pi\sigma^3\cdot\frac{\alpha}{\sigma^3}\cdot hv\{1 + \frac{16}{15}(hv)^2 - \ldots\}. \quad (46)$$

und dann[1])

$$B_i = -\frac{1}{2}n\cdot\frac{4}{3}\pi\sigma^3\cdot\frac{12}{5}\frac{\alpha}{\sigma^3}\,hv\{1 + \frac{16}{15}(hv)^2\ldots\}. \quad (47)$$

Addieren wir diese Terme zu B_q nach Gleichung (25), so erhalten wir schließlich:

$$B = \frac{1}{2}n\cdot\frac{4}{3}\pi\sigma^3\{1 - 1{,}0667\,(hv)^2 + 0{,}1741\,(hv)^3 - \ldots - 2{,}4\frac{\alpha}{\sigma^3}hv[1 + 1{,}067\,(hv)^2\ldots]\}. \quad (48)$$

§ 28. Schlußbemerkungen.

An erster Stelle bemerken wir, daß für die strenge Gültigkeit des Gesetzes übereinstimmender Zustände erforderlich wäre, daß für verschiedene Gase $\frac{\alpha}{\sigma^3}$ denselben Wert hat.

Wir entnehmen α, Debye folgend, der molekularen Refraktion (P_0) für $\lambda = \infty$, den Wert von σ für H_2 § 7, für O_2 und N_2 § 11. Wir erhalten dann folgendes:

Tabelle III.

	P_0	σ	$\frac{\alpha}{\sigma^3}$
Wasserstoff	2,03	$2{,}32\times10^{-8}$	0,0640
Sauerstoff	3,98	2,65 „	0,0842
Stickstoff	4,34	2,98 „	0,0646

Für Wasserstoff wird dann:

$$B = \tfrac{1}{2}n\cdot\tfrac{4}{3}\pi\sigma^3\{1 - 1{,}0667\,(hv)^2 + 0{,}1741\,(hv)^3 - \ldots - 0{,}1536\,hv - 0{,}1638\,(hv)^3 - \ldots\}, \quad (49)$$

während die letzte Reihe von Termen für Stickstoff nur unbedeutend, für Sauerstoff etwas mehr abweicht.

Da die Werte von σ, welche hier verwendet sind, Rechnungen entnommen wurden, bei denen nicht auf die induzierte Attraktion geachtet ist, so ist dieser Ausdruck für B nur als eine erste Stufe in der Reihe sukzessiver Näherungen anzusehen. Wir würden jetzt wie in § 6 auf Grund von Gleichung (49) den Wert von hv im Joule-Kelvin-Inversionspunkt bei kleinen Dichten berechnen müssen (wozu noch einige Terme für den „induzierten Teil" von B zu errechnen wären), und könnten dann aus den experimentellen Werten von $T_{\text{inv}\,(\varphi=0)}$ und B_{inv} verbesserte Werte von v und σ ableiten. Wir

1) Der erste Term in diesem Resultat entspricht einem Wert für die van der Waalssche Attraktionskonstante a, die vollkommen mit dem von Debye in Gleichung (8) l. c. gegebenen übereinstimmt.

dürfen erwarten, daß die Änderung, welche σ dadurch erleiden wird, relativ gering sein wird, so daß auch die Änderung, die Gleichung (49) dadurch erleiden wird, nicht sehr bedeutend sein wird.

Wir werden uns hier aber darauf beschränken, festzustellen, daß es sich auch jetzt (durch Vergleichung der betreffenden Terme in Gleichung (49)) ergibt, daß jedenfalls für die genannten Gase, die „Quadrupolattraktion", falls nicht die Temperatur sehr hoch ist, einen bedeutend größeren Einfluß in B hat als die „induzierte Attraktion". Die von van der Waals in die Zustandsgleichung eingeführten Kohäsionskräfte können also für Gase wie die genannten der Hauptsache nach den Kräften zugeschrieben werden, welche die Moleküle auf Grund ihrer Quadrupolmomente aufeinander ausüben.

Utrecht, Nov. 1920.

(Eingegangen 30. November 1920.)

Die Polarität einer Aluminiumzelle.

2. Mitteilung[1]).

Von F. Streintz und F. Fiala.

Gasentwicklung durch die Elektrolyse.

Zwei Aluminiumbleche von je $2{,}5 \times 0{,}9$ cm² Fläche wurden in ein Hofmannsches Voltameter, das mit verdünnter Schwefelsäure von 4 Gewichtsprozenten gefüllt war, in die unten offenen Schenkel mittelst Kautschukstopfen eingeführt. Die Zuleitung zum Schließungskreise erfolgte derart, daß ein schmaler Streifen aus dem Bleche mit herausgeschnitten wurde, der Drahtform erhielt. Im offenen Kreise war die Gasentwicklung äußerst sparsam, der Angriff der verdünnten Säure auf das Metall mithin gering. Zur Elektrolyse dienten 14 Akkumulatoren, die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Schlittenwiderstandes auf 0,1 Weber[2]) konstant erhalten.

An der Anode war die Gasabgabe unbedeutend; nach 6 stündigem Stromdurchgang betrug die entwickelte Menge 3 cm³. An der Kathode fand lebhafte H_2-Entwicklung statt. Nach 81 Minuten waren 60 cm³ ausgeschieden. Daraus ergibt sich eine Stromstärke von 0,102 Weber nach Ausführung der Korrektionen auf Druck und Temperatur. Möglicherweise ist dieser um 2 Prozent größere Wert als der vom Voltmeter angegebene durch den direkten Angriff der Säure entstanden. Nach 24 stündiger Elektrolyse brach die Anode zusammen. Durch die daselbst erzeugte Wärme steigt nämlich die Stärke der Säure, außerdem wird sie durch Überführung des Anions konzentrierter, ein Vorgang, der mit dem Auge aus dem Auftreten von Schlieren im unteren Teile des Anodenschenkels bis auf 12 cm Höhe über der Elektrode verfolgt werden konnte. Nach stundenlangem Fließen des Stromes trat ein ziemlich regelmäßiges Geräusch auf, das zwischen Ticken und Knistern gelegen war. In Verbindung damit erfuhr das Voltmeter sprunghafte Änderungen, denen geringfügige Schwankungen folgten.

Im Laufe der Zeit hatte sich die Anode in ein tieferes Grau verfärbt, die Kathode dagegen nahm eine viel dunklere Farbe an, die wohl der Auflockerung der Metalloberfläche durch den entwickelten Wasserstoff zuzuschreiben ist. Zuweilen entstand an einzelnen Punkten ein feiner aus einer Perlenschnur bestehender Strahl, der das darunter befindliche glänzende Metall bloßlegte[1]). Wurde die Stromrichtung umgekehrt, dann erfolgte sofort an der früheren Anode H_2-Entwicklung dem Faradayschen Gesetze entsprechend.

Die Koeffizienten a und b im Gesetze der Strompolarität.

Um den Einfluß der zeitlichen Änderungen, die die Zelle während des Stromdurchganges erfährt, soweit als möglich zu beseitigen, wurden neue Messungen bei verschiedenen Ladungspotentialen und Stromstärken gemacht. Nach den Erfahrungen am Silberglanzdetektor erschien es zweckmäßig, mit kleineren Stromstärken, als es früher geschehen war, zu arbeiten. Die Messungen wurden mit $i_{21} = 0{,}015$ begonnen und in Stufen von 0,003 bis auf $i_{21} = 0{,}003$ Weber herab fortgesetzt. Die Anode bestand aus einem Blech von $2 \times 5{,}6 \times 4 = 44{,}8$ cm² Oberfläche. Als Kathode diente eine elliptisch gebogene, geladene negative Akkumulatorplatte, die die Anode von allen Seiten umgab. Die Säure war ebenso verdünnt wie vorher. Die Ladungspotentiale betrugen zunächst 79 Volt und wurden in neun Serien bis auf 14,3 Volt herabgesetzt. Jede Messung wurde von Beobachtungen bei 41 Volt und den dazu gehörigen Stromstärken i_{21} eingeschlossen, und die Ergebnisse darauf bezogen. Die so gewonnenen Werte sollen mit $\bar{i}_{12}$ be-

1) Diese Zeitschr. **21**, 477, 1920.

2) Um etwaigen Mißverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, daß einem Vorschlage Lenards entsprechend sowohl in der vorliegenden Mitteilung als in den früher veröffentlichten Weber für Ampère gesetzt wurde.

1) Vgl. E. Rumpf, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **119**, 959, 1910.

Tabelle I.

V	79,0	64,9	50,0	41,0	35,2	30,8	26,6	20,4	14,3
a	0,3540	0,2941	0,2565	0,1866	0,1437	0,1190	0,1163	0,0681	0,0639
b	0,3566	0,2967	0,2575	0,1882	0,1461	0,1216	0,1177	0,0704	0,0653
$b-a$	0,0026	0,0026	0,0010	0,0016	0,0024	0,0026	0,0014	0,0023	0,0014
i_{21}	$\overline{i_{12}}$ beob.								
0,01500	0,01458	0,01447	0,01430	0,01406	0,01397	0,01372	0,01360	0,01303	0,01282
1200	1170	1161	1150	1138	1127	1120	1109	1073	1040
0900	0885	0882	0876	0867	0860	0856	0851	0833	0811
0600	0594	0593	0589	0586	0590	0583	0581	0573	0563
0300	0299	0299	0297	0298	0298	0298	0296	0297	0295

zeichnet werden. Der Vorgang war etwas langwierig, ließ sich aber nicht umgehen.

Die Übereinstimmung der beobachteten Stromstärken mit den aus der Polaritätsgleichung berechneten war wieder eine vorzügliche. Ihre Differenzen erreichten höchstens ein halbes Prozent. Es kann also auf eine Zusammenstellung mit den berechneten Zahlen verzichtet werden.

Die obige Tabelle I enthält die Ergebnisse. In der ersten wagrechten Reihe finden sich die in Verwendung gestandenen Ladungspotentiale V in Volt, in der zweiten und dritten die aus der Gleichung berechneten Werte der Koeffizienten a und b, in der vierten die Differenzen $b-a$. Dann folgen in der ersten senkrechten Reihe die Stromstärken in der nomalen Richtung i_{21}, in den weiteren Reihen die dazu gehörigen gemessenen Stromstärken in der anomalen $\overline{i_{12}}$.

Die Koeffizienten a und b nehmen mit steigendem Potential zu. Die Differenz $b-a$ gibt jene Stromstärke an, bei der nach der Polaritätsgleichung $i_{12}=i_{21}$ wird, und damit die Polarität U verschwindet. Eine genaue Bestimmung dieses Grenzwertes ist nicht möglich, da a und b nur wenig voneinander verschieden sind, wodurch die Bestimmung ihrer Differenz unsicher wird. Es dürfte aber der Schluß erlaubt sein, daß innerhalb der gewählten Potentialgrenzen die Polarität bei rund 0,002 Weber verschwindet. Dementsprechend ergeben auch die Beobachtungen, daß bei $i_{21}=0{,}003$ Weber die Polarität sehr gering wird.

Fig. 1 zeigt den Zusammenhang des Ladungspotentials mit den Koeffizienten. Da die Kurven für a und b als parallel anzusehen sind, wurde die jeweilige Summe $(a+b)$ als Ordinate gewählt. Ein oberflächlicher Blick genügt, um

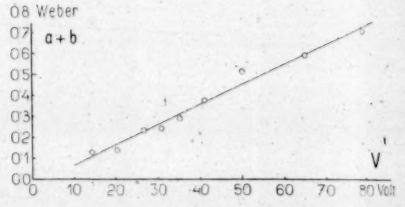


Fig. 1.

zu zeigen, daß die als Kreise eingetragenen aus der Gleichung der Strompolarität berechneten Werte nahezu auf einer Geraden gelegen sind. Die mit der Methode der kleinsten Quadrate gerechneten Kurve

$$a+b=(0{,}00962\,V-0{,}02906)\ \text{Weber}$$

ist durch die gerade Linie dargestellt. Die Übereinstimmung läßt zu wünschen übrig. Die größte Abweichung findet sich bei 50 Volt. Tabelle II zeigt die Beziehung zwischen Beobachtung und Berechnung. Systematische Differenzen sind nicht vorhanden.

In der ersten Mitteilung wurde gezeigt, daß das Produkt UV bei einer Stromstärke von 0,01 Weber erst von $V=120$ Volt aufwärts unveränderlich wird. Bei den eben besprochenen Versuchen besaß das Anodenblech ungefähr dieselbe Ausdehnung, die größte Stromstärke betrug 0,015 Weber. Der Zusammenhang zwischen V und U war dafür folgender:

$V=$	79	64,9	50	41 Volt
$U=$	0,0320	0,0387	0,0493	0,0626
$UV=$	2,53	2,51	2,465	2,57

$V=$	35,2	30,8	26,6 Volt
$U=$	0.0727	0.0840	0.0933
$UV=$	2,56	2,59	2,48

Tabelle II.

V	79,0	64,9	50,0	41,0	35,2	30,8	26,6	20,4	14.3
$(a+b)$ beob.	0.711	0.591	0.514	0.375	0,290	0,241	0,234	0,139	0.129
$(a+b)$ ber.	0,731	0.595	0,452	0,365	0,310	0,267	0,227	0,167	0,109
Δ	− 20	− 4	+ 62	+ 10	− 20	− 26	+ 7	− 28	+ 20

Es macht also den Eindruck, daß UV schon bei einer viel geringeren Spannung einen konstanten Wert annimmt. Allein die Spannung, bei der gerade der Grenzwert erreicht wird, läßt sich, wie bereits hervorgehoben worden ist, nicht feststellen, da die Kurve, bevor sie den geradlinigen Weg einschlägt, vielfachen Schwankungen unterliegt. Auch befindet sich die Zelle in jeder Versuchsreihe in einem anderen Zustande. Damit erscheint die bereits ausgesprochene Befürchtung bestätigt, daß über diese Beziehung kaum etwas Genaueres zu ermitteln sein wird.

Ladungspotential, Klemmenspannung und Stromdichte.

Um zu entscheiden, welchen Einfluß die Stromdichte auf die Polarität der Zelle ausübt, wurde in folgender Weise verfahren. Die bereits in Verwendung gestandene negative Akkumulatorplatte umgab in der Wanne, die wieder mit 4prozent. Schwefelsäure gefüllt war, fünf Aluminiumbleche von gleicher Oberfläche (je $2\times2{,}7\times2{,}0$ cm^2), die parallel zur umgebenden Bleiplatte aufgehängt waren. Die Bleche konnten entweder sämtlich parallel in den Stromkreis geschaltet werden oder in beliebigen Gruppen von einer Platte aufwärts. Mit einer konstanten Spannung von 14 Volt wurden nun die Messungen in der Weise ausgeführt, daß durch entsprechende Wahl von Widerständen die Stromdichte stets dieselbe blieb. War also bei 5 Platten $i_{21} = 1$ Weber, so wurde die Stomstärke bei 4 Platten auf 0,8 Weber eingestellt und so fort, bis sie bei Einschaltung einer einzigen Platte 0,2 Weber betrug.

Die Versuche wurden im Gebiete von $i_{21} = 0{,}015$ bis $i_{21} = 1$ Weber bei Parallelschaltung sämtlicher Platten angestellt. Sie ergaben mit großer Übereinstimmung, daß die Polarität U nur von der Stromdichte abhängig ist. Es genügt daher die Angabe von Werten, die bei einer und derselben Stromdichte ermittelt wurde. In der nachstehenden Tabelle enthält die erste senkrechte Reihe die Zahl der Platten, die zweite die gewählten Werte i_{21}, die dritte die beobachteten i_{12}, an die unmittelbar Kontrollmessungen bei i_{21} angeschlossen wurden. Dann folgen in den beiden letzten Reihen die daraus berechneten Größen für die Polaritäten U und für ihre reduzierten Werte $\overline{U}$.

Die Polarität U nahm mit der Zeit von 0,852 auf 0,835 ab. Durch das Fließen des Stromes scheint diese Abnahme hervorgerufen zu werden, eine Erscheinung, die regelmäßig bei Verwendung von kräftigeren Strömen verfolgt werden konnte. Geht man von stärkeren Strömen zu schwächeren über, so erfolgt zunächst eine langsame Zunahme von U mit der Zeit. Die Werte von $\overline{U}$ weichen voneinander kaum ab; sie dienen als Beleg für den ausgesprochenen Satz.

Tabelle III.

Plattenzahl	i_{21}	i_{12}	i_{21}	U	$\overline{U}$
5	1,000	0,148	1,000	0,852	1,000
4	0,800	0,119	0,800	0,851	1,001
5	1,000	0,152	1,000	0,848	
3	0,600	0,094	0,600	0,843	0,996
5	1,000	0,156	1,000	0,844	
2	0,400	0,062	0,400	0,845	1,000
5	1,000	0,158	1,000	0,842	
1	0,200	0,034	0,200	0,830	0,990
5	1,000	0,165	1,000	0,835	

Da möglicherweise sich die Verhältnisse ändern, wenn zu größeren Stromdichten übergegangen wird, wurden von den Blechen Streifen abgeschnitten, so daß sie umgefähr ein Fünftel der früheren Oberfläche (je $2\times2{,}0\times0{,}6$ cm^2) erhielten. Die Stromdichte war also bei denselben Stromstärken, wie sie früher angewendet worden waren, die viereinhalbfache, $9 : 2 \cdot \overline{U}$ blieb unverändert; daraus folgt, daß auch die Koeffizienten a und b nur von der jeweiligen Stromdichte abhängig sind.

Bei der Untersuchung des Silberglanzsystems[1]) konnte gezeigt werden, daß an der Verbindungsstelle des Metalles mit dem Kristall beim Fließen des anomalen Stromes i_{12} eine Temperaturerhöhung eintrat, die proportional war dem Ladungspotential V. Zur Entscheidung der Frage, ob auch an der Aluminiumanode eine weitere Analogie zu entdecken war, hätte ein Thermoelement, etwa aus Platin-Rhodium, in unmittelbare Berührung mit dem Metalle gebracht werden müssen. Da es zweifelhaft schien, ob auf diesem Wege einwandfreie Ergebnisse zu erzielen waren, wurde von einer derartigen Anordnung abgesehen und als Ersatz die Potentialdifferenz an den Klemmen der Zelle während des Fließens von i_{12} gemessen. Dazu diente ein von Bartels in Göttingen hergestelltes Dolezalek'sches Binantenelektrometer. Die Oberfläche des Al-Bleches betrug wieder 44,8 cm^2. Bei unverändert erhaltener Stromstärke i_{12} wurde mit verschiedenen elektromotorischen Kräften V polarisiert. Die Beziehungen zwischen i_{12}, V und der Klemmenspannung π_{12}, die beiden letzteren in Volt ausgedrückt, sind nachstehende:

1) F. Streintz, diese Zeitschr. 21, 371, 1920.

i_{12}	V	π_{12}	i_{12}	V	π_{12}
0,01460	8	1,80	0,1124	12	10,7
	10	1,80		14	10,7
	12	1,80		18	10,7
	8	1,80		24	10,65
	4	1,85		12	10,65
0,0579	14	6,50	0,600	28	17,55
	10	6,55		36	17,40
	8	6,55		42	17,25
	14	6,60		56	17,25
				28	17,30

Diese Angaben dürften hinreichen, um zu zeigen, daß die Spannung einer Zelle mit *Al* als Anode von der elektromotorischen Kraft der ladenden Kette nicht beeinflußt wird und nur von der Stromdichte abhängig ist. So hat auch Zenneck[1]) ermitteln können, daß eine leidliche Ventilwirkung nur erzielbar ist mit großer Stromdichte. Die Analogie mit dem Kristalldetektor hat also ihr Ende gefunden. Hier ist maßgebend die auf die Flächeneinheit gelangende Menge des in der Zeiteinheit entstehenden Anions oder Sauerstoffes, während beim Kristalldetektor ein Zuströmen von Gas nicht stattfindet. Nach Feststellung dieses Ergebnisses genügte es, die Beziehung zwischen i_{12} und π_{12} bei einer einzigen Ladungsspannung zu ermitteln. Dazu trat eine Akkumulatorenbatterie von 28 Volt in Verwendung. Das Ergebnis ist durch das Diagramm $i_{12} - \overline{\pi}_{12}$ dargestellt (Fig. 2). Die Werte von π_{12} sind wieder auf die bereits wiederholt angegebene Art korrigiert.

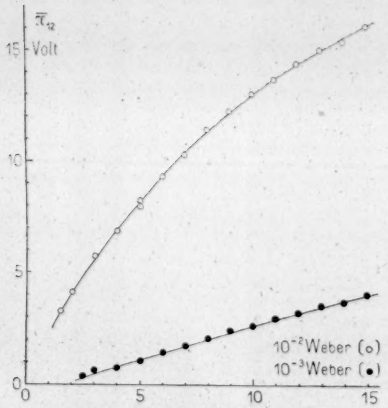


Fig. 2.

1) J. Zenneck, diese Zeitschr. 14, 539, 1913.

Die obere Kurve gibt die Beziehung an, wenn die Stromstärken zwischen 0,03 und 0,15 Weber gelegen waren. Ihre Neigung ist konkav gegen die Abszissenachse. Die Untersuchung auf dem Gebiete von 0,03 bis 0,05 Weber und von 0,05 Weber aufwärts wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführt. End- und Anfangspunkt der beiden Kurvenstücke weichen nur wenig voneinander ab. Die untere Kurve erhielt man zwischen den Grenzen $i_{12} = 0{,}0025$ und 0,015 Weber, sie weicht kaum von der Geraden ab.

Die größte Klemmenspannung wurde zu 17,5 Volt bei 0,6 Weber ermittelt. Darüber hinaus unterlag π_{12} Abnahmen bis zu 2 Volt und darüber. Geringere Schwankungen machten sich zeitweilig auch schon von 0,2 Weber aufwärts geltend. Sie finden ihre Erklärung in der Annahme, daß bei diesen Stromdichten bereits Durchbrüche durch die wirksame Schicht stattfinden. Die Anode zeigte an verschiedenen Stellen, besonders gegen die Ränder zu, kleine kreisförmige Vertiefungen, als wären sie dem Blech mit einer spitzen Stahlnadel beigebracht worden. Das beschriebene Ticken und Knistern wird das Entstehen dieser Narben angezeigt haben.

Eine weitere Analogie mit dem Silberglanzdetektor ist wieder festzustellen: Das gesetzmäßige Verhalten auf dem Gebiete der Polarität läßt sich nur dann nachweisen, wenn die Versuche mit entsprechend geringen Stromdichten ausgeführt werden.

Bei größerer Stromdichte wird *H*-Polarisation an der zum Vergleiche dienenden Bleiplatte auftreten. Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig große Ausdehnung der Akkumulatorplatte kann sie im Vergleich zu der hohen Klemmenspannung an der Anode vernachlässigt werden.

Wenn eine Aluminiumelektrode als Anode in Verwendung steht, so bildet sich an ihrer Oberfläche eine mit der Stromdauer wachsende Haut aus, von der der mit dem Gase behaftete Teil von Schulze als wirksame Schicht bezeichnet wurde. Es entsteht noch die Aufgabe, den Widerstand dieser allerdings von der Säure durchtränkten Haut kennen zu lernen. Zu diesem Zweck wurde eine frische blank polierte Platte mit einer Oberfläche von 44,8 cm² mit der negativen Akkumulatorplatte verglichen. Die Potentialdifferenz zwischen *Al* und *Pb*, mit dem Elektrometer gemessen, betrug unmittelbar nach dem Eintauchen des Bleches in die Säure 0,18 Volt und stieg allmählich bis 0,21 an. *Al* war elektropositiv gegen *Pb*. Dann wurde das Aluminiumblech bei $i_{21} = 0{,}1$ Weber in einem Stromkreise mit 10 Volt kathodisch polarisiert.

Nach einer Viertelstunde änderte sich die Klemmenspannung $\varkappa_{21}$ nicht mehr, sie ergab sich zu 0,48 Volt. Der Widerstand der Zelle w_{21} war somit 4,8 Ohm. Bei sonst unverändertem Stromkreis wurde darauf das Blech anodisch polarisiert. i_{12} hatte im ersten Augenblick nach dem Stromwechsel einen etwas höheren Wert als i_{21} und nahm zunächst rascher, dann langsamer ab, um nach einer Viertelstunde auf 0,05 Weber herabzusinken. Daß beim Stromwechsel zunächst $i_{12} > i_{21}$ ist, wird durch die Annahme erklärt, daß die Oberfläche des Bleches durch Vereinigung der Gase zu Wasser einen kleineren Widerstand besitzt, als während der kathodischen Polarisation. $\varkappa_{12}$ stieg zunächst an, um sich nach derselben Zeit bei 4,70 Volt ziemlich konstant zu halten. Daraus würde sich nach dem Ohmschen Gesetz ein Widerstand $w_{12} = 87{,}3$ Ohm ergeben. Wurde die Stromrichtung wieder umgekehrt, so fand sich nach fünf Minuten $i_{21} = 0{,}0978$, $\varkappa_{21} = 0{,}70$, somit $w_{21} = 7{,}2$ Ohm. Es würde sich also der Widerstand der gebildeten Haut auf 2,4 Ohm belaufen. Bei fortgesetztem Wechsel der Stromrichtung stieg w_{12} allmählich bis auf 132 Ohm an, dagegen unterlag w_{21} fortwährenden Schwankungen zwischen 5,7 und 4,5 Ohm. Es ist wahrscheinlich, daß, wie bereits früher bemerkt worden ist, eine allmähliche Auflockerung des Metalles durch den Wasserstoff entsteht, ähnlich wie bei der Bildung von Platinschwarz an einer Platinkathode. Damit ließe sich die Abnahme des Widerstandes erklären. Freilich kommt auch noch in Betracht, daß die anodisch gebildete Haut teilweise in Spuren von der Elektrode abfällt, teilweise in Lösung geht. Der entwickelte Wasserstoff scheint die vorgefundene Schicht nicht anzugreifen. Das geht daraus hervor, daß, wenn man im späteren Verlauf von der kathodischen zur anodischen Polarisation übergeht, die Nadel des Voltmeters ziemlich schnell an derselben Stelle einspielt, die sie zum Schlusse der vorangegegangenen anodischen Polarisation verlassen hatte.

Zuweilen gelingt es, die Schicht vom getrockneten Bleche loszulösen. Da ihre Härte zwischen Eisen und Stahl liegt, besteht sie also nicht aus Al_2O_3.

Fig. 3 zeigt eine photographische Aufnahme eines Teiles davon in der Vergrößerung 1 : 60. Er besteht aus einem zellenartigen Gebilde. An die Phantasie wird keine große Anforderung gestellt mit der Annahme, daß diese bald rundlichen bald polygonalen Zellen durch die Sauerstoffbläschen gebildet worden sind.

Eine rein mechanische Erklärung für die Polarität einer Aluminiumzelle soll noch versucht werden. Der an der Anode entwickelte

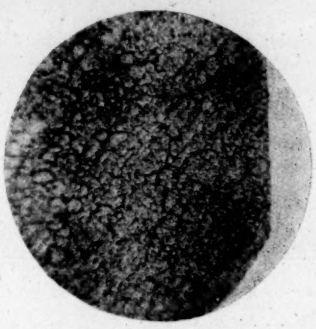


Fig. 3.

Sauerstoff haftet, sowohl wegen seiner größeren Dichte, als auch, weil er im ständigen Umsatz mit dem Metall steht, viel besser als der an der Kathode ausgeschiedene leichtere Wasserstoff. Die Folge davon ist, daß sich an der Anode ein Kondensatorsystem ausbilden wird, an der Kathode dagegen nicht, wenigstens nicht auf nachweisbarem Wege.

Damit ist die Untersuchung zum Abschlusse gelangt. Für einen raschen Überblick über die gewonnenen Ergebnisse dürfte es sich empfehlen, sie in folgende fünf Sätze zu fassen:

1. Die Stromstärken in der kathodischen und anodischen Richtung i_{21} und i_{12} sind durch die Beziehung

$$i_{12} = -\frac{a}{2} + \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + b i_{21}}$$

miteinander verknüpft. Die Koeffizienten a und b unterscheiden sich nur wenig voneinander und nehmen proportional mit dem Potential der ladenden Kette zu.

2. Das Produkt UV aus dem Ladungspotential V und der Strompolarität $U = \frac{i_{21} - i_{12}}{i_{21}}$ wächst zunächst mit V, um von einem gewissen nicht genau festzustellenden Werte an einen Grenzwert zu erreichen.

3. Die Strompolarität U ist bei einem und demselben Ladungspotential nur von der Stromdichte abhängig, und zwar nimmt sie mit dieser gleichmäßig zu.

4. Die an der Zelle vorhandene Klemmenspannung wächst mit der Stromdichte zunächst linear; dann aber immer langsamer und ist unabhängig von der elektromotorischen Kraft der ladenden Kette. Der größte Wert der anodischen Klemmenspannung beträgt etwa 17,5 Volt.

5. Die eben genannten Sätze kommen um so reiner zur Geltung, je geringer die angewendeten Stromdichten sind.

Graz, II. physik. Institut der Technischen Hochschule, Weihnachten 1920.

(Eingegangen 7. Januar 1921.)

„Die elektromotorische Gegenkraft" der Aluminiumgleichrichter.

Von A. Günther-Schulze.

Während des Krieges sind in der Phys. Rev. eine Arbeit von Clarence W. Greene über die Polarisation der Aluminiumgleichrichter[1]) und eine Arbeit von Albert Louis Fitch über die gegenelektromotorische Kraft im Aluminiumgleichrichter[2]) erschienen. Während sich Greene mit der Angabe begnügt, daß man den Vergleich zwischen einer formierten Aluminiumelektrode und einem Kondensator nicht zu weit treiben darf, glaubt Fitch zur Erklärung seiner Versuche neue Annahmen einführen zu müssen, durch die die ohnehin schon genügend verwickelte Erklärung der Vorgänge im Aluminiumventil unnötig weiter erschwert wird.

Die hohe Spannung von der Größenordnung 100 Volt, die man an eine Aluminiumventilzelle legen kann, ohne daß sie von einem wesentlichen Strom durchflossen wird, hat ihre Ursache in einer Gasschicht von äußerst geringer Dicke und sehr hohem Widerstande, die infolge dieser beiden Eigenschaften wie das Dielektrikum eines sehr großen Kondensators wirkt, dessen Belegungen das Ventilmetall einerseits, der Elektrolyt andererseits sind. Die Gasschicht wird durch eine sehr viel dickere, stark poröse Aluminiumoxydschicht in ihrer Lage gehalten. Soweit die Poren dieser Oxydschicht nicht vom Gas eingenommen sind, werden sie vom Elektrolyten erfüllt. Diesen Anschauungen pflichtet auch Fitch bei.

Da eine formierte Aluminiumanode zugleich eine sehr große Kapazität (z. B. bei Formierung bis 10 Volt 0,70 M.-F. auf ein cm² Oberfläche) und einen sehr hohen Widerstand besitzen, so verschwindet die kapazitive Ladung der Zelle beim Ausschalten nicht momentan, sondern erst nach einer merklichen Zeit.

Die nach dem Ausschalten zunächst noch vorhandene kapazitive Spannung der Anode nennt Greene „Polarisation" und Fitch „gegenelektromotorische Kraft". In Deutschland sind diese Bezeichnungen für die Spannung eines gefadenen Kondensators nicht üblich und geeignet, irre zu führen.

Greene und Fitch haben sich die Aufgabe gestellt, die Abnahme dieser Spannung nach dem Ausschalten als Funktion sowohl der vorherigen Formierungsdauer als auch der Dauer des Ausschaltens zu messen. Sie benutzen zu diesem Zwecke einen rotierenden Unterbrecher, der die Ventilzelle während einer bestimmten Zeit t_l lädt, dann eine bestimmte variable Zeit t_0 offen läßt, dann eine kurze Zeit t_m zur Messung mit dem Kompensator verbindet, so daß die nach t_0 noch vorhandene Spannung kompensiert werden kann.

Greene folgert aus seinen Versuchen, daß die Aluminiumventilzelle sich nicht wie ein gewöhnlicher Kondensator verhält und daß die beobachteten Wirkungen des Ausschaltens auf dem Wegdiffundieren der durch den Strom an die Gasschicht gedrängten Ionen beruhen.

Was mit der letzteren Aussage gemeint ist, ist nicht recht verständlich. Der Kondensator entlädt sich, sobald er ausgeschaltet wird, über seinen inneren Widerstand. Je weiter er sich entlädt, um so mehr werden die durch die Ladung an ihn gefesselten Ionen des Elektrolyten frei und können wegdiffundieren. Diese Diffusion als Ursache der Entladung hinzustellen, heißt doch die Verhältnisse auf den Kopf stellen.

Fitch prüft die Annahme, daß sich die Ventilzelle wie ein Kondensator mit Ohmschem Widerstand verhält. Er findet, daß der hiernach aus seinen Versuchen berechnete Ohmsche Widerstand nicht konstant ist, sondern sowohl von der Ausschaltungsdauer wie von der Einschaltungsdauer abhängt. Das ist richtig.

Daraus zieht er den Schluß, daß hier der typische Fall eines Kondensators mit konstantem Ohmschen Widerstand und einem doppelten Dielektrikum vorläge, nämlich der dünnen Gasschicht einerseits und der dickeren Oxydschicht andererseits. Beide Teile dieses Dielektrikums hätten geringe Durchlässigkeit und änderten ihre Dicke, indem die feste Schicht mit der Dauer des Stromschlusses dicker, die dünne Gasschicht mit der Dauer der Stromöffnung dünner würde. Er erhält dadurch eine neue Konstante und erreicht mit dieser einen besseren Anschluß an seine Messungen. Seine 4 verfügbaren Konstanten ändern sich von Kurve zu Kurve in nicht näher erklärter Weise.

In der Überlegung von Fitch stecken zwei Fehler. Die Annahme eines doppelten Dielektrikums ist falsch, denn der Widerstand der vom Elektrolyten erfüllten Oxydschicht ist gegenüber dem Widerstand der Gasschicht ver-

1) Phys. Rev. (2) **3**, 264, 1914.
2) Phys. Rev. (2) **9**, 15, 1917.

Tabelle I.

Tantalstab von 12,5 cm² wirksamer Oberfläche in 0,05 normaler KNO_3-Lösung mit 100 Volt formiert. $t = 20^0$ C.

Einschaltungsdauer	Formierungsstrom i Milliamp.	Zellenspannung e Volt	Dicke der festen Schicht Δ $\mu\mu$	Dicke der[1]) Gasschicht δ $\mu\mu$	$\frac{e}{i} = r$ Ohm	$\frac{r}{\delta}$ Ohm / $\mu\mu$
10 sec	100	27	113	2,50	—	—
30 „	100	73	160	3,53	—	—
49 „	100	101,3	270	6,00	$1.013 \cdot 10^3$	169
55 „	11	101,3	300	6,62	9,22 „	1390
90 „	4,1	101,3	305	6,74	24,7 „	3670
2 min	3,1	101,3	307	6,78	32,7 „	4820
10 „	1,16	101,3	325	7,17	87,2 „	12200
60 „	0,54	101,3	335	7,39	188 „	25500
260 „	0,365	101,3	350	7,72	278 „	36000
450 „	0,245	101,3	355	7,82	413 „	52800
2880 „	0,110	101,3	360	7,93	922 „	116000
7340 „	0,070	101,3	390	8,60	1450 „	169000
8780 „	0,064	101,3	395	8,72	1582 „	181000

schwindend gering. Die Annahme eines konstanten Ohmschen Widerstandes des Dielektrikums ist ebenfalls falsch. Fitch hat sich anscheinend gar nicht die Frage vorgelegt, weshalb der Ohmsche Widerstand der wirksamen Schicht, die er selbst als Gasschicht ansieht, während der Entladung, also bei veränderlicher Spannung, konstant sein soll. Er hätte sonst durch eine einfache Messung gefunden, daß er durchaus nicht konstant ist.

Zur Klarlegung der Erscheinungen gebe ich die Vorgänge bei der Formierung einer Tantalelektrode wieder. Die Erscheinungen im Tantal sind qualitativ genau dieselben wie im Aluminium, doch ist Tantal bei allen wissenschaftlichen Untersuchungen vorzuziehen, weil bei ihm die Störungen durch unvollkommene Unlöslichkeit, die beim Aluminium die Deutung der Erscheinungen oft erschweren, völlig fehlen.

Wenn ein Tantalstab von 12,5 cm² wirksamer Oberfläche in Kaliumnitratlösung mit Vorschaltwiderstand an eine Spannungsquelle von 100 Volt gelegt und mit Hilfe des Vorschaltwiderstandes die Formierungsstromdichte konstant erhalten wird, so steigt zunächst die Spannung proportional der Zeit an, bis 100 Volt erreicht sind, und der gesamte Vorschaltwiderstand ausgeschaltet ist. Gleichzeitig hat sich auf dem Tantal eine Oxydschicht und in ihr eine dünnere Gasschicht gebildet, deren Dicke der Formierungsspannung nahezu proportional angewachsen ist. Von nun an nimmt der Formierungsstrom erst schnell, dann langsamer ab, während die Oxydschicht und Gasschicht entsprechend weiter wachsen, wobei aber der Strom sehr viel schneller abnimmt als die Dicke der Gasschicht zunimmt, so daß der Widerstand der Schicht bei der konstanten Spannung von 100 Volt mit abnehmender Formierungsstromstärke sehr schnell ansteigt. Dabei nähern sich die Dicke der Gasschicht und der Formierungsstrom im Laufe von Tagen asymptotisch einem Grenzwert. Die obige Tabelle I verdeutlicht die Erscheinungen.

Aus dieser Tabelle folgt ohne weiteres, daß die Entladung eines Ventilkondensators um so langsamer vor sich geht, je länger die Dauer der Formierung war, denn um so größer ist $\frac{e}{i}$, während die Dicke der wirksamen Schicht und damit ihre Kapazität und ihre Ladung sich mit der Dauer der Formierung sehr viel weniger ändert.

Zweitens hängt die Geschwindigkeit der Entladung des Ventilkondensators nach dem Ausschalten davon ab, wie sich der Faktor $\frac{e}{i}$, „der Widerstand" der wirksamen Schicht mit e ändert.

Hierüber gibt Tabelle II Aufschluß. Bei der ersten Versuchsreihe wurde eine Tantalelektrode von 12,5 cm² Oberfläche in Boraxlösung einen Tag lang mit 200 Volt formiert, sodann e stufenweise geändert und i gemessen, indem in der Reihenfolge der Versuchsnummern von Spannung zu Spannung fortgeschritten wurde. Wie Tabelle II zeigt, ist der „Widerstand" in diesem Fall eine Funktion von Spannung und Spannungsänderung. Bei abnehmender Spannung ergeben sich für ihn wesentlich höhere Werte als bei zunehmender. Der Grund hierfür liegt darin, daß die geringeren Spannungen nicht imstande sind, die wirksame Schicht längere Zeit vollständig aufrecht zu erhalten.

1) Unter der Annahme, daß die unbekannte Dielektrizitätskonstante der Gasschicht gleich 1 ist.

Tabelle II.

Tantalstab von 12,5 cm^2 wirksamer Oberfläche in 0,05 normaler $Na_2B_4O_7$-Lösung nach eintägiger Formierung mit 200 Volt. $t = 14^0$ C.

1. Stufenweise Spannungsänderung.

Angelegte Spannung e Volt	Versuch Nr.	$\frac{e}{i}$ Ohm	Versuch Nr.	$\frac{e}{i}$ Ohm
200	1	$0{,}197 \cdot 10^6$	19	$0{,}0202 \cdot 10^6$
180	2	0,541 „	18	0,450 „
160	3	1,12 „	17	0,728 „
140	4	1,73 „	16	0,875 „
120	5	2,22 „	15	1,01 „
100	6	2,57 „	14	1,33 „
80	7	2,91 „	13	1,70 „
60	8	3,00 „	12	2,00 „
40	9	3,20 „	11	2,72 „
20	10	2,86 „		

2. Vor jedem Versuch 200 Volt Spannung an der Zelle.

Angelegte Spannung e Volt	$\frac{e}{i}$ Ohm
200	$0{,}209 \cdot 10^6$
180	0,522 „
160	1,103 „
140	1,88 „
120	2,40 „
100	2,94 „
80	3,80 „
60	4,28 „
40	5,00 „

Bei der zweiten Versuchsreihe der Tabelle II wurde ein Tantalstab von 12,5 qm wirksamer Oberfläche in Boraxlösung mit 200 Volt ebenfalls einen Tag lang formiert, und sodann momentan von 200 Volt auf die gewünschte Spannung geschaltet, i schnell gemessen und die Zelle dann wieder einige Zeit an 200 Volt gelegt. i änderte sich während der Messung nicht merklich. Die so erhaltenen Widerstände dürften für Versuche wie die von Fitch angestellten maßgebend sein. Die zweite Versuchsreihe zeigt nun, daß $\frac{e}{i}$ mit abnehmender Spannung schnell ansteigt, also von einer Konstanz des Widerstandes bei einer Entladung keine Rede ist.

Die Folge davon ist, daß, wie Greene und Fitch auch gefunden haben, die Entladung des Ventilkondensators langsamer vor sich geht, als sie es bei konstantem Ohmschen Widerstande tun würde. Also ist die mit den Eigenschaften der porösen Oxydschicht in Widerspruch stehende Annahme, daß die Oxydschicht als zweites Dielektrikum geringerer Durchlässigkeit wirke, durchaus überflüssig. Das Ergebnis der Versuche von Greene und Fitch läßt sich dahin zusammenfassen, daß der Quotient $\frac{e}{i}$, der „Widerstand" der wirksamen Schicht von Ventilzellen, sowohl von der Dicke der wirksamen Schicht als auch von der an ihr liegenden Spannung abhängt; ein Ergebnis, das angesichts des Umstandes, daß diese wirksame Schicht eine Gasschicht ist, wohl selbstverständlich ist.

(Eingegangen 10. Januar 1921.)

Eine mechanische Theorie der Serienspektra.

Von A. Korn.

III.

Schwingungsdauer der Röntgenstrahlen und Atomgewicht.

Nach den in der ersten und zweiten Abhandlung entwickelten Anschauungen entstehen die den Atomen zugehörigen Schwingungen des sichtbaren Spektrums dadurch, daß negativ elektrische Teilchen, welche im allgemeinen durch elektrische Kräfte beeinflußt um einen Atomkern rasche Umläufe ausführen, durch Störungen in innere (Kreis)[1]-Bahnen geworfen werden, für welche die elektrischen Kräfte durch Zentralkräfte besonderer Form übertönt werden. Ich habe gezeigt, welcher Art diese Zentralkräfte sein müssen, um Anlaß zu Serien von der Kayser-Rungeschen Art[2] zu geben, und wie solche Zentralkräfte mechanisch infolge von Schwingungen des Kernes und der umlaufenden Teilchen entstehen können. Das Charakteristische dieser Zentralkräfte gegenüber den bei den universellen Schwingungen bei empirisch inkompressiblem Zwischenmedium auftretenden Kräften besteht darin, daß zur Entstehung dieser Zentralkräfte die Kompressibilität des Zwischenmediums herangezogen werden muß. Nur so lassen sich Zentralkräfte von der hier gewünschten Form:

$$f(r) = F'(r),$$

$$F(r) = \left(\alpha + \frac{\beta}{r^2}\right)\cos\frac{r}{\lambda}2\pi + \frac{2\pi}{3\lambda}\frac{\gamma}{r^3}\sin\frac{r}{\lambda}2\pi,$$

in denen λ eine sehr kleine Länge vorstellt, erklären.

Man kann sich nun denken, daß um die Kerne außer den negativ elektrischen Teilchen,

1) Genauer: nahezu kreisförmige Bahnen.
2) Im einfachsten Falle zu einer Balmer-Serie.

deren Störungen zu den Serien des sichtbaren Spektrums Anlaß geben, weitere negativ elektrische Teilchen in wesentlich geringerer Entfernung umlaufen, so daß für die auf sie wirkenden Zentralkräfte die Kompressibilität des Zwischenmediums gar nicht oder genauer in zu vernachlässigender Weise in Betracht kommt. Die Bahnen solcher Teilchen gehen dann unter dem Einfluß von Zentralkräften:

$$f(r) = \left(\frac{a}{r^2} + \frac{b}{r^3} + \dots\right) m m_0$$

vor sich, wie sie universellen Schwingungen der Teilchen in einem empirisch inkompressiblen Medium entsprechen, wenn m und m_0 bzw. die Massen des umlaufenden Teilchens und des Kerns, $a, b \dots$ Konstanten sind. Wenn wir das einfache Gesetz:

$$f(r) = a \frac{m m_0}{r^2} \quad (a < 0) \qquad (1)$$

zugrunde legen, welches gleichphasigen Pulsationen der Teilchen zugehört, so kommt man natürlich zu Bahnen, wie sie den Planetenbewegungen relativ zur Sonne entsprechen.

Ich gebe nun folgender Vorstellung über die Entstehung der Röntgenstrahlen Ausdruck: Die in den inneren Bahnen laufenden negativ elektrischen Teilchen beschreiben kleine Kreise um die Kerne in außerordentlich kleinen Umlaufszeiten. Wenn diese Bahnen durch äußere Störungen ein wenig verändert werden, so entstehen Schwingungen, indem die Kreisbahnen in elliptische Bahnen geringer Exzentrizität übergehen, und diese Schwingungen pflanzen sich im Zwischenmedium als Röntgenstrahlen fort. Um diese Auffassung zu stützen, will ich zeigen, daß die Schwingungsdauern dieser Schwingungen in erster Annäherung den Quadraten von m_0 (bei den chemischen Elementen also den Quadraten der Atomgewichte) umgekehrt proportional sind. Diese Auffassung stimmt im übrigen mit der Voraussetzung anderer Theorien überein, daß die Störungen, welche zu den Röntgenstrahlen Veranlassung geben, sich wesentlich näher dem Atomkern abspielen, als die Störungen, welche die Serien im sichtbaren Spektrum veranlassen.

Es seien, wie in der ersten Abhandlung[1]), x, y, z die Koordinaten des Zentrums eines umlaufenden Teilchens m (das Zentrum von m_0 wird als Anfangspunkt des Koordinatensystems genommen), dann sind die Bewegungsgleichungen von m:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{ax}{r^3} m m_0, \dots, \qquad (2)$$

mit den beiden bekannten Integralen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2}\left|\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\omega}{dt}\right)^2\right| &= -a\frac{m_0}{r} + \frac{1}{m}c_1, \\ r^2\frac{d\omega}{dt} &= c_2, \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

bei Einführung der Polarkoordinaten (r, ω) durch die Transformation

$$x = r\cos\omega, \quad y = r\sin\omega$$

und Verlegung der Bahnebene in die Ebene $z = 0$; c_1 und c_2 sind Integrationskonstanten. In bekannter Weise folgt aus (3):

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{c_1}{m} - a\frac{m_0}{r} - \frac{1}{2}\frac{{c_2}^2}{r^2},$$

und hieraus:

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{a m_0}{r^2} + \frac{{c_2}^2}{r^3}. \qquad (4)$$

Die Bahn ist kreisförmig, wenn zu irgendeiner Anfangszeit

$$r = -\frac{{c_2}^2}{a m_0} = r_0 \qquad (5)$$

und die Geschwindigkeit zur Anfangszeit tangential zu diesem Kreise (5) ist. Wird durch eine instantan wirkende Störung m aus einer solchen Kreisbahn ein wenig abgelenkt, so wird m offenbar eine Ellipse mit geringer Exzentrizität beschreiben, also r um den Mittelwert r_0 schwingen, mit einer Schwingungsdauer, die offenbar mit der Umlaufszeit eines Teilchens m um die Kreisbahn (5) in erster Annäherung übereinstimmt. Nach der zweiten Gleichung (3) wird somit die Schwingungsdauer:

$$T = 2\pi\frac{{r_0}^2}{c_2} = 2\pi\frac{{c_2}^3}{a^2}\cdot\frac{1}{{m_0}^2}. \qquad (6)$$

Ist, entsprechend der bereits in der zweiten Abhandlung vertretenen Voraussetzung, c_2 eine universelle Konstante, so gilt dies auch von $\frac{{c_2}^3}{a^2}$, und es folgt, daß die Schwingungsdauer T mit ${m_0}^2$ (also bei Atomen mit dem Quadrate des Atomgewichtes) umgekehrt proportional ist, wie dies in erster Annäherung erfahrungsgemäß für die Röntgenstrahlungen zutrifft.

Daß die Erfahrung tatsächlich nicht bloß eine Schwingungsdauer, sondern wiederum ein Spektrum oder sogar mehrere Spektralserien für die Röntgenstrahlungen zeigt, widerspricht in keiner Weise der durch (6) dargestellten ersten Annäherung; es ergibt sich allerdings die Aufgabe, diese Feinheiten durch zweite, dritte usw. Annäherungen darzustellen, und hierfür stehen mehrere Möglichkeiten offen: Einmal braucht m_0 nicht genau mit dem Atomgewicht proportional zu sein, sondern es können sich durch Abspaltungen kleiner Massen vom Kern geringe Differenzen ergeben, ferner kann in dem den uni-

1) Diese Zeitschr. **20**, 491—494, 1919.

versellen Schwingungen entsprechenden Wechselwirkungsgesetz zu dem ersten Gliede

$$f(r) = a\frac{mm_0}{r^2}$$

ein weiteres Glied (oder weitere Glieder) hinzutreten. So einfach wird natürlich dann die Berechnung der Schwingungsdauern nicht mehr, die Aufgabe der Erklärung der Feinstruktur möge daher auch noch für eine spätere Abhandlung aufgeschoben werden; immerhin sei schon hier auf die Entstehung neuer interessanter mathematischer Aufgaben hingewiesen: Ein Teilchen m sei durch ein Gesetz, welches zentralen Anziehungen und Abstoßungen des Kernes m_0 entspricht, an eine gewisse Bahn durch Anfangsbedingungen gebunden; bei instantanen Störungen wird das Teilchen schwingungsartig von dieser Bahn abweichen; es handelt sich um die Berechnung der Schwingungsdauern. In dieser Abhandlung, wie in der ersten, haben wir zwei besonders einfache Beispiele betrachtet, welche die ersten wichtigen Resultate in dieser Richtung gegeben haben.

(Eingegangen 20. Dezember 1920.)

Über Atomkerne.

Von E. Gehrcke.

In einer früheren Mitteilung[1]) war geschlossen worden, daß der Eintritt einzelner H-Kerne in Ringe aus α-Teilchen anzunehmen sei. Nachdem jetzt die Versuche von Aston[2]) über isotope Elemente vorliegen, ist es möglich, einiges Nähere über diese H-Kerne auszuführen und Kernmodelle für Isotopen mit H-Kernen im Ring zu entwickeln. Ferner ist eine neue Untersuchung von Rutherford[3]) zu berücksichtigen, die diesen zur Aufstellung von Kernmodellen für C, N, O geführt hat.

1. Die Annahme, daß beim Stickstoffkern im Zentrum ein H_2^+-Kern steht und daß 12 H^+-Kerne auf einem Ring angeordnet sind, möchte ich im Einklang mit Rutherford festhalten, aber ich möchte nicht daran festhalten, daß der Ring sich in 3 Untergruppen (= 3 α-Teilchen) geordnet hat. Vielmehr möchte ich annehmen, daß sich im Ringe noch keine Bildung von Untergruppen vollzogen hat. Der Stickstoffkern wird dann das in Fig. 1 dargestellte Bild geben (die Kreise bedeuten Elektronen, die

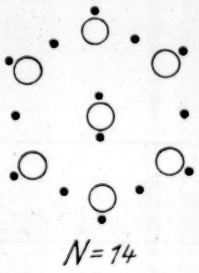


Fig. 1.

Punkte H^+-Kerne). Dieser Kern macht besser als der frühere verständlich, daß beim Beschießen von Stickstoff mit α-Strahlen Teilchen, die aus 3 H^+-Kernen und einem Elektron gebildet sind, und keine α-Teilchen abgeschossen werden, wie es Rutherford gefunden hat. Es bleibt dahingestellt, ob der N-Kern stets diesen Bau hat, oder ob dieser nur eine von mehreren Gleichgewichtslagen darstellt, bei denen eine teilweise Zusammenballung von H^+-Kernen zu Untergruppen stattfindet (also Tautomerie des Kerns).

2. Von obigem N-Kern ausgehend kann man nicht umhin, auch dem in der Reihenfolge des periodischen Systems voranstehenden Element, dem Kohlenstoff, einen ringförmigen Kern zuzusprechen. Denn wenn der sehr symmetrische Ring im Stickstoffkern stabil ist, sollte er auch für sich allein stabil sein. So kommt man also zu einem C-Kern von vollendeter, ebener Symmetrie (vgl. Fig. 2). Dieser

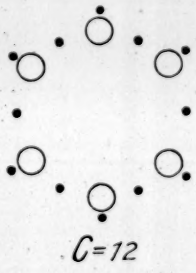


Fig. 2.

erscheint besonders geeignet, das Verhalten des Graphits, der in sechsseitigen Tafeln kristallisiert und dessen Raumgitter nach Debye und Scherrer[1]) aus einem Aufbau von regelmäßigen Sechsecken besteht, zu bedingen.

1) E. Gehrcke, Heidelberger Akademie d. Wiss., Sitzungsberichte, 4. Abhandlung 1920.

2) F. W. Aston, Phil. Mag. 39, 449, 611, 1920.

3) E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. A., Vol. 97, 1920, S. 374—400.

1) P. Debye und P. Scherrer, diese Zeitschr. 18, 297, 1917.

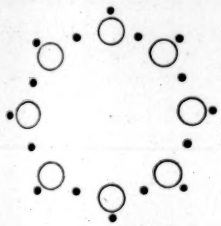


Fig. 3.

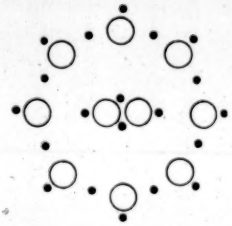


Fig. 4.

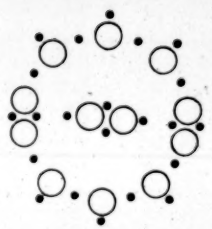


Fig. 5.

Das Sechseck-Modell des C-Atoms, das durch 6 (in Fig. 2 nicht gezeichnete) Außenelektronen in großem Abstand vom Kern vervollständigt wird, scheint auch geeignet, die 4-Wertigkeit des Kohlenstoffs dem Verständnis näher zu führen. Denn von den 6 Außenelektronen werden 2, in der Achse des Ringes, auf jeder Seite der Ringebene, besonders fest gehalten werden.

Das Sechseck-Modell des C-Atomkerns ist als eine räumliche Isomere des früher[1]) entwickelten Tetraederkerns anzusprechen. Man hätte also beim Kohlenstoff, entsprechend den beiden Formen Graphit und Diamant, zwei räumlich isomere Kerne: den Sechseck-Ring- und den Tetraeder-Kern. Bei letzterem stehen 6 Innenelektronen in den Mitten der 6 Kanten eines Tetraeders; seine 12 H^+-Kerne lassen sich so, wie früher angegeben, symmetrisch gruppieren, oder aber in den Mittelpunkten der Verbindungslinien der 6 Kernelektronen auf den Seitenflächen des Tetraeders. Nur mit andern Worten ausgedrückt heißt dies: es sitzen die 12 H^+-Kerne auf den Mitten der 12 Kanten eines Oktaeders, und die 6 Kernelektronen sitzen an den 6 Eckpunkten des Oktaeders. Der frühere Tetraederkern und der soeben als Oktaederkern gekennzeichnete unterscheiden sich also nicht in der Anordnung der 6 Kernelektronen voneinander, und beide sind mit ihren elektrostatischen Kraftlinien nach der Symmetrie eines Tetraeders aufgebaut.

Die räumlich isomeren Isotopen des C sind durch magnetische und elektrische Ablenkung nicht leicht[2]) zu trennen, vielmehr fallen sie im Massenspektrum zusammen. Wohl aber sollten sie in ihren optischen (Linien- und Banden-) Spektren Verschiedenheiten zeigen.

3. Übergehend zum Sauerstoff wird man den Ring, der den O-Kern ausmachen soll, ebenfalls nicht zu 4 Untergruppen (4 α-Teilchen) gruppiert annehmen, sondern ihn als Ganzes bestehen lassen; man erhält so einen Ring in Form eines Achtecks (Fig. 3). Dieses Bild des O-Kerns erscheint geeignet, das Ergebnis Rutherfords zu begreifen, daß beim Beschießen mit α-Strahlen Teilchen der Masse 3 abgeschossen werden. Ob bei O ähnlich wie bei C räumlich isomere Kerne, insbesondere ein aus den 8 Kernelektronen gebildeter Würfel, vorkommen, mag in Anbetracht des Mangels erfahrungsmäßiger Anhaltspunkte dahingestellt bleiben.

4. Der im periodischen System auf O folgende Kern, Fluor, möge hier übersprungen werden. — Dann kommt Neon. Bei diesem Gase fand Aston, ebenso wie schon Thomson, zwei Isotope der Atomgewichte 20 und 22. Wir werden also nunmehr anzunehmen haben, daß der Ring aus 16 H^+-Kernen und 8 Elektronen fähig wird, 2 weitere H^+-Kerne nebst 2 Elektronen aufzunehmen und stellen versuchsweise folgende Regel zur Ableitung der Isotopen auf: bei Vergrößerung des innersten Atomkerns wird der aus 16 H^+-Kernen und 8 Elektronen bestehende Ring Untergruppen bilden, bestehend aus einzelnen α-Teilchen, aber zunächst unter Wahrung der Grundform des Ringes als eines Achtecks.

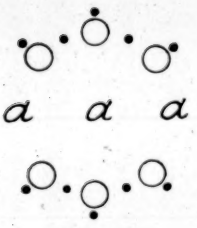
Hiernach haben die beiden Isotopen von Neon etwa die in Fig. 4 und 5 dargestellte Kerngestalt, die letztere läßt sich etwas abgekürzt auch so wie Fig. 6 schreiben.

Ob weitere Isotopen oder räumliche Isomere im Gase Neon enthalten sind, erscheint möglich, mag aber, da ihre Menge nur gering zu sein scheint, hier außer Betracht bleiben.

5. Von den folgenden Elementen sei Chlor, weil genau untersucht, behandelt. Unter Anwendung der oben in Nummer 4 aufgestellten Regel erhalten wir hier die in Fig. 7—11 dargestellten Isotopen; (Fl) bedeutet den Fluorkern. Es sind dies die fünf von Aston beobachteten Cl-Iso-

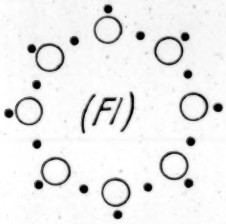
1) E. Gehrcke, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 779. 1919.

2) Nämlich nur insoweit, als infolge der Verschiedenheit der Lagerung der elektrischen Ladungen im Kern Unterschiede der Massen bedingt werden.



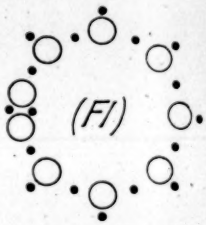
$Ne = 22$

Fig. 6.



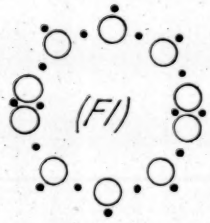
$Cl = 35$

Fig. 7.



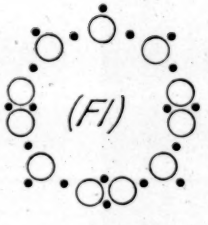
$Cl = 36$

Fig. 8.



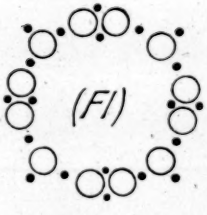
$Cl = 37$

Fig. 9.



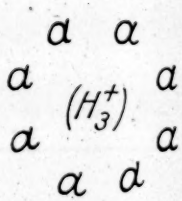
$Cl = 38$

Fig. 10.



$Cl = 39$

Fig. 11.



$Cl = 35$

Fig. 12.

topen. Bemerkenswert ist, daß $Cl = 36$ und 38 die geringste Symmetrie des Kernrings zeigen; diese beiden sind auf Astons Photographien die lichtschwächsten, also seltensten. Es lassen sich auch räumliche Isomeren aufstellen, wie z. B. die durch Fig. 12 gekennzeichnete.

Eine Aufhellung der Frage der räumlichen Isomerie der Kerne ist durch magnetische und elektrische Ablenkung positiver Strahlen erst zu erhoffen, wenn es gelingt, das Auflösungsvermögen im Massenspektrogramm erheblich weiter zu steigern, so daß sehr kleine Gewichtsunterschiede, bedingt durch die verschiedene räumliche Lagerung der H^+-Kerne, merkbar werden.

(Eingegangen 7. Januar 1921.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Die erdmagnetische Säkularvariation.

Von Adolf Schmidt.

Was man als Säkularvariation des Erdmagnetismus zu bezeichnen pflegt, ist keine einheitliche Erscheinung. Es werden darin zwei allerdings zunächst nicht scharf gegeneinander abzugrenzende Vorgänge von ganz verschiedenem Charakter zusammengefaßt: ein langsamer, längere Zeit hindurch annähernd gleichmäßiger, mehr oder minder periodischer, Jahrhunderte umspannender Verlauf von vielfach sehr beträchtlicher Schwingungsweite und schnellere, unregelmäßige Schwankungen von geringerem Ausmaß, die bei den verschiedenen Elementen einen gewissen Parallelismus aufweisen.

Der Hauptteil, auf den die Bezeichnung säkular eigentlich beschränkt werden sollte, stellt eine allmähliche, tiefgreifende Umwandlung der (nach Gauß) sogenannten beharrlichen Magnetisierung des festen Erdkörpers dar. Die ihm aufgesetzten Schwankungen gehören in der Hauptsache einem sehr viel schwä-

cheren äußeren (d. h. aus äußeren Ursachen entspringenden) Magnetfelde von verhältnismäßig einfacher Gestalt an, das vermutlich durch einen nach der Birkeland-Störmerschen Theorie des Polarlichts die Erde umkreisenden Elektronenring hervorgerufen wird.

I.

Der Ursprung des beharrlichen Erdmagnetismus ist noch dunkel. Der Umstand, daß er zum weitaus überwiegenden Teile einer homogenen Magnetisierung der Erde mit einer von deren Drehachse nur wenig (ungefähr um $11\frac{1}{2}^0$) abweichenden Achsenrichtung entspricht, legt die Vermutung nahe, daß er eine Folge der Erdrotation sei. Ob hierdurch eine Magnetisierung entsteht, und gegebenenfalls, durch welche physikalischen (wohl molekularen) Vorgänge dies geschieht, bleibt freilich zunächst eine offene Frage[1]). Für jene Vermutung spricht aber der Umstand, daß andere Möglichkeiten einer Erklärung kaum bestehen, und sie wird weiter dadurch gestützt, daß auch die säkulare Variation eine Beziehung auf die Erdachse zeigt, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Zerlegt man das für die Erdoberfläche geltende Potential V der beharrlichen Magnetisierung nach Kugelfunktionen der geographischen Koordinaten, Polabstand u und östliche Länge λ mit a als dem Erdradius, setzt man also[2])

$$V = a \sum_1^\infty \sum_0^n m\, c_m^n R_m^n (\cos u) \cos m\,(\lambda + \alpha_m^n)$$

so ergibt sich aus unsern, freilich kaum 300 Jahre zurückreichenden Erfahrungen nach der grundlegenden Untersuchung von Carlheim-Gyllenskköld, daß in erster Annäherung die Amplituden c der einzelnen Glieder konstant sind und ihre Phasenwinkel α der Zeit proportional wachsen, mit anderen Worten, daß sich jedes der durch diese Glieder dargestellten Teilfelder mit konstanter Geschwindigkeit in ostwestlicher Richtung um die Erdachse dreht[3]).

Die Glieder der zwei ersten Ordnungen lauten in der hier gewählten Form der Darstellung:

$$\begin{aligned} V : a = &- 1822\, R_0^1 (\cos u) + \\ &+ 387\, R_1^1 (\cos u) \cos (\lambda + 239^0{,}3 + 0^0{,}114\, t), \\ &- 4\, R_0^2 (\cos u) + \\ &+ 123\, R_1^2 (\cos u) \cos (\lambda + 348^0{,}3 + 0^0{,}261\, t), \\ &+ 68\, R_2^2 (\cos u) \cos 2 (\lambda + 117^0{,}6 + 0^0{,}396\, t). \end{aligned}$$

Die Einheit der Zahlen ist $0{,}0001\ I = 0{,}1^4\ \mathrm{cm}^{-\frac{1}{2}}\ g^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1}$; die Zeit t ist in Jahren von 1800 ab gezählt. Die durch die Glieder mit $m = 0$ dargestellte Längsmagnetisierung ändert sich gar nicht; für die drei hier angegebenen Glieder der Quermagnetisierung ergibt sich aus dem Faktor von t eine Periodendauer von rund 3150, 1400 und 450 Jahren.

Bei einer Transformation auf eine andere Achse bleibt nun diese einfache Form von V als Funktion der Zeit nicht erhalten; soweit sie also tatsächlich bei der Beziehung auf die Rotationsachse gilt, drückt sie eine ausgezeichnete Bedeutung dieser letzteren für die Magnetisierung der Erde aus und bringt diese damit in ursächlichen Zusammenhang mit der Erdumdrehung.

Wäre die Erde selbst homogen oder aus homogenen konzentrischen Schichten aufgebaut, so müßte eine durch ihre Umdrehung auf welche Weise auch immer hervorgerufene Magnetisierung gleichfalls homogen oder zum mindesten achsensymmetrisch, ihr Potential also auf die zu $m = 0$ gehörigen Glieder beschränkt sein. Die vorhandene Quermagnetisierung muß daher auf stoffliche oder Zustands-Verschiedenheiten innerhalb der einzelnen Schichten des Erdkörpers zurückgeführt werden. Solche Inhomogenitäten sind in den obersten Schichten tatsächlich vorhanden. Mit wachsender Tiefe nehmen sie im allgemeinen sicherlich mehr und mehr ab, während sich zugleich ihre an der Oberfläche spürbare Wirkung auch noch wegen des steigenden Abstandes von dieser verringert. Das ist in um so höherem Maße der Fall, je größer die Ordnungszahl n ist, da ein Potential von der Form R_m^n mit der $(n+1)$-Potenz der Entfernung vom Mittelpunkt abnimmt.

Diese Erwägungen lassen den Ursprung der Quermagnetisierung, vor allem der höheren Glieder, zunächst in der Erdrinde suchen. Um eine gewisse Anschauung von den für diesen Fall maßgebenden Größenverhältnissen zu gewinnen, sei ein einfaches Beispiel betrachtet. Es bestehe überall eine senkrecht zur Erdoberfläche gerichtete Magnetisierung von der Intensität η in einer Schicht von der Dicke d

1) Vgl. dazu Arthur Schuster, A critical examination of the possible causes of terrestrial magnetism, Proc. London Phys. Soc. **24**, 3, 121—137, 1912.

2) Über die Bedeutung der bei Zahlenrechnungen gegenüber den sonst üblichen Formen zweckmäßigeren Funktionen R_m^n vgl. diese Zeitschr. **19**, 352, 1918. Der quadratische Mittelwert jedes Gliedes einer nach diesen entwickelten Reihe auf der ganzen Kugelfläche ist gleich seinem Koeffizienten.

3) Sur la forme analytique de l'attraction magnétique de la terre exprimée en fonction du temps. Astronomiska lakttagelser och Undersökningar anstälda på Stockholms Observatorium, Bd. 5, Heft 5. Stockholm 1896. Ein ausführliches Referat findet man in der Meteorologischen Zeitschr. 14, 39, 1897, Literaturbericht.

und es sei ηd als Funktion des Ortes durch eine Kugelfunktion n-ter Ordnung O_n dargestellt. Dieselbe Funktion gilt dann auch für das an der Oberfläche herrschende Potential V des hieraus entspringenden magnetischen Feldes, und man hat als einander entsprechend

$$V = a \cdot O_n \qquad \eta d = \frac{2n+1}{4n\pi} a \cdot O_n.$$

Nimmt man, möglichst hochgreifend, d zu 100 km an, so führen die Glieder 2. und 3. Ordnung in dem tatsächlich vorhandenen quermagnetischen Felde für η zu Werten, die bis auf 0,5 Γ (d. i. Γ cm³ : cm³) ansteigen, also weit über die Beträge hinausgehen, die in irgendwelchen Gesteinen der Erdrinde (mit — meist weit — unter 0,01 liegender Suszeptibilität) durch die Induktion in dem homogenen Hauptfelde hervorgerufen werden könnten. (Diesem letzteren entspricht eine Intensität der Magnetisierung der ganzen Erde von der Dichte 0,08 Γ.) Auch zeigt die Verteilung der Werte von η keinerlei Anklang an andere geographische Tatsachen, wie etwa die Verteilung von Wasser und Land oder diejenige irgendwelcher meteorologischen Elemente.

Schwerer noch als die hieraus entspringenden Bedenken wiegt die anscheinende Unmöglichkeit, auf diesem Wege zu einer Erklärung der Säkularvariation zu gelangen. Die Beschaffenheit der Erdrinde ist etwas Dauerndes. Eine durch sie unmittelbar bedingte Beeinflussung des durch eine gleichfalls konstante Ursache (wie die Erddrehung) geschaffenen Magnetfeldes müßte im wesentlichen unveränderlich sein. Das gilt auch, wenn es sich nicht um eine Induktionswirkung, sondern um einen unmittelbaren Einfluß der stofflichen Beschaffenheit auf eine durch die Rotation hervorgerufene Magnetisierung handelte.

Nur die auf kleinere Gebiete beschränkten, von Ort zu Ort unregelmäßig wechselnden sogenannten lokalen Störungen sind hierbei auszunehmen; denn soweit die spärlichen, darüber bereits vorliegenden Erfahrungen reichen, sind sie zeitlich konstant, so daß ihrer Zurückführung auf die örtliche Beschaffenheit der Unterlage kein grundsätzliches Bedenken entgegensteht. Und in der Tat ist es vielfach gelungen, sie dadurch befriedigend zu erklären. Besonders eingehende Untersuchungen darüber verdankt man Rücker und Thorpe bei der von ihnen durchgeführten magnetischen Vermessung der Britischen Inseln[1]).

1) Magnetic Survey of the British Isles for the Epoch January 1. 1891; Phil. Trans. A. 1896, vol. 108. Vgl. dazu A. W. Rücker, On the relation between the magnetic permeability of rocks and regional magnetic disturbances. Proc. Roy. Soc. **48**, 505, 1890. — Bei den sehr viel stärkeren Störungen im Gebiet eines Eisenberges, wie des von Carlheim-Gyllensköld untersuchten bei Kiirunavaara wird man von vornherein an keine andere Ursache denken.

Die in vielen Felsarten, vor allem in basischen Eruptivgesteinen, durch das Erdfeld induzierte Magnetisierung erweist sich als hinreichend, um Störungen von der Größenordnung von 2000 bis 3000 γ ($1\,\gamma = 0{,}1^5\,\Gamma$) hervorzurufen, ein Betrag, den die beobachteten Lokalstörungen verhältnismäßig selten erreichen und nur ganz vereinzelt übersteigen.

Bei den vorher erwähnten, weite Gebiete umfassenden Störungen, die in der Entwicklung des Potentials nach Kugelfunktionen zum Ausdruck kommen, gelangt man dagegen auf diesem Wege zu keiner befriedigenden Lösung; man wird vielmehr dahin geführt, ihre Ursache in tieferen Schichten zu suchen, in denen eine gewisse langsame Massenverschiebung möglich erscheint. Erklärungen auf dieser Grundlage sind mehrfach, zum Teil in recht abenteuerlicher Form (Umlauf eines Trabanten im Innern der als hohl vorgestellten Erdkugel) versucht worden[1]). Wohl am nächsten liegt der Gedanke, dem hypothetischen Eisenkern eine unregelmäßig gestaltete Oberfläche (Hervorragungen und Vertiefungen) und eine langsame Drehung gegenüber der Erdrinde zuzuschreiben. Dann müßte sich aber die säkulare Änderung auf eine bloße Verschiebung des Feldes ohne eine gleichzeitige Gestaltsänderung beschränken, oder anders ausgedrückt, seine Teile von verschiedener Ordnung müßten sämtlich die gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit besitzen, was nicht der Fall ist. So beträgt nach dem früher Mitgeteilten die Umlaufsdauer der zu R^1_1, R^2_1, R^2_2 gehörigen Teilfelder 3150, 1400 und 900 (d. i. $2 \cdot 450$) Jahre.

Es bliebe hiernach nichts anderes übrig, als sehr mächtige Schichten zur Erklärung heranzuziehen, innerhalb deren noch merkliche Unterschiede ihrer relativen Geschwindigkeit gegenüber der Erdrinde möglich wären, wobei offenbar diese Geschwindigkeit mit der Tiefe zunähme. Da nun die Umlaufsgeschwindigkeit der einzelnen Teilfelder mit ihrer Ordnungszahl im allgemeinen wächst, so würde folgen, daß ihre Ursache in um so größere Tiefe hinabreichen müßte, je höher ihre Ordnungszahl ist. Mit andern Worten: die magnetisch wirksamen Ungleichförmigkeiten müßten

1) Eine ähnliche Auffassung hat in neuerer Zeit H. Wehner vertreten. Besondere Erwähnung verdient ein Versuch von H. Wilde, die Erscheinungen durch ein Modell nachzuahmen. London Roy. Soc. Proc. 1890, 91, 94. Vgl. dazu Äußerungen von Rücker und Bauer in Terrestrial Magnetism **4**, 113 u. 130, 1899.

zum mindesten bis zu einer recht beträchtlichen Tiefe hin um so stärker werden, je mehr man sich von der Erdoberfläche entfernt. Das ist, wie schon an früherer Stelle betont wurde, durchaus unwahrscheinlich; man hat vielmehr das Gegenteil zu erwarten.

Allen diesen Schwierigkeiten, die die angedeutete Erklärung höchstens für einen kleinen Teil des nicht homogenen Erdfeldes möglich erscheinen lassen, weichen die im wesentlichen übereinstimmenden Theorien aus, die A. Schuster[1]) und V. Carlheim-Gyllenskköld (a. a. O.) unabhängig voneinander aufgestellt haben. Sie nehmen an, daß die Erde von einem gar nicht oder nicht übereinstimmend mit ihr rotierenden Medium umgeben sei, das eine gewisse elektrische Leitfähigkeit besitzt, und berechnen nun die darin durch die Quermagnetisierung der Erde induzierte Strömung und die von dieser auf die Erde ausgeübte magnetische Wirkung. Es zeigt sich, daß diese Wirkung für jedes einfache Teilfeld $R_n^m (\cos u) \cos m(\lambda + \alpha)$ von derselben Form wie dieses, aber dagegen verschoben ist, und zwar im horizontalen Anteil gegen die Erddrehung, im vertikalen mit ihr. Die Folge ist eine allmählich fortschreitende Ummagnetisierung der Erdkugel, die sich formell als eine von Osten nach Westen gerichtete Verschiebung der einzelnen Teilfelder mit einer bei wachsender Ordnungszahl zunehmenden Geschwindigkeit darstellt durchaus im Einklang mit der Erfahrung.

Diese gründlich durchgearbeitete Theorie besitzt unzweifelhaft einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit; auf alle Fälle ist sie die einzige bis jetzt aufgestellte, die ernstlich in Betracht kommt. Als gesichert würde sie anzusehen sein, wenn das von ihr geforderte äußere Magnetfeld der Erde als tatsächlich bestehend nachgewiesen würde. Soweit darüber die bisherigen Untersuchungen über die Verteilung der erdmagnetischen Kräfte an der Erdoberfläche Aufschluß geben, scheint dies allerdings nicht der Fall zu sein; das aus ihnen folgende äußere Feld weicht in wesentlichen Punkten von dem jener Theorie entsprechenden ab[2]). Indessen ist es keineswegs ausgeschlossen, daß die Widersprüche eine bloße Folge der Fehler und Lücken des bisherigen Beobachtungsmaterials sein mögen. Von der dem Abschlusse nahen einheitlichen magnetischen Vermessung der bis jetzt ungenügend bekannten Gebiete, besonders der Ozeane, die man der Umsicht und Tatkraft L. A. Bauers verdankt, darf in nicht zu ferner Zukunft eine sichere Entscheidung der Frage erwartet werden. Fällt sie bejahend aus, so bedarf es zur vollständigen Durchführung der Theorie nur noch genauerer Feststellungen über das Verhalten der Gesteine unter dem Einflusse schwacher, aber dauernd wirkender magnetischer Kräfte und damit über den Vorgang der allmählichen Magnetisierung des Erdkörpers. Soweit diese die Erdrinde betrifft, würden die in dieser vorhandenen regionalen Unterschiede für die Erklärung feinerer Einzelheiten im Verlauf der säkularen Variation Bedeutung gewinnen können.

Die in den früheren Ausführungen gestreifte Frage nach dem Ursprung der Quermagnetisierung (wie auch der Inhomogenität der Längsmagnetisierung) bleibt auch dann, wenn sich die geschilderte Theorie bewähren sollte, offen. Diese setzt ja die Quermagnetisierung voraus und richtet sich ausschließlich auf die Frage, warum und wie sie sich ändere. Immerhin würde mit einer hier erzielten Lösung auch für jene weitere Frage manches gewonnen sein, wäre es selbst nur, daß die eine oder andere an sich möglich erscheinende Erklärung ausgeschlossen und damit das Feld der zu erwägenden Möglichkeiten eingeschränkt würde.

Auf dem Boden der geschilderten Theorie muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die Erde infolge der Bewegung des Sonnensystems durch den Weltraum nacheinander in Gebiete mit verschiedener Leitfähigkeit gelangt. Das würde zeitliche Schwankungen in der Geschwindigkeit des Ablaufs der säkularen Variationen zur Folge haben, die überall auf der Erde gleichzeitig eintreten. Auf beschränktem Gebiet werden derartige Schwankungen in der Tat beobachtet, so im Gange der Deklination im westlichen und mittleren Europa eine starke Verlangsamung um die Jahrhundertwende und eine noch beträchtlichere Beschleunigung während des laufenden Jahrzehnts. Beispielsweise betrug die jährliche Abnahme in Potsdam 1890: 6,'2, 1900: 4,'3, 1910: 8,'0, 1915: 9,'5. Diese Schwankungen gehen weit über die aus der Theorie folgenden hinaus und erklären sich auch nur zu einem kleinen Teile aus den im nächsten Abschnitt behandelten kurzperiodischen Vorgängen. Um aber zu entscheiden, ob es sich dabei nur um örtlich begrenzte oder um erdumfassende Erscheinungen handelt, bedarf man jahrzehntelanger, zuverlässiger Beobach-

1) On electric currents induced by rotating magnets, and their application to some phenomena of terrestrial magnetism. Terr. Magn. 1, 1—17, 1896.

2) Ad. Schmidt. Der magnetische Zustand der Erde zur Epoche 1885. Aus dem Archiv der deutschen Seewarte 21, 2, 27, 1898.

tungsreihen von einer größeren Anzahl einigermaßen gleichmäßig über die Erde verteilter Stationen, als bisher zu Gebote stehen.

Der in der Schuster-Gyllenskköldschen Theorie betrachtete Induktionsvorgang läßt den zur Erdachse symmetrischen Teil des Erdmagnetismus, der durch die Funktionen K_n^n dargestellt wird, — die Längsmagnetisierung — ungeändert. Das gilt insbesondere von dem nach der Erdachse gerichteten Teil des magnetischen Moments und damit wegen der nahezu festen Abweichung der magnetischen von der Rotations-Achse auch vom Moment selbst. Das schließt aber natürlich die Möglichkeit nicht aus, daß dieser Teil Veränderungen durch andere Ursachen erfahren mag. Solche scheinen in der Tat nach einer Untersuchung von L. A. Bauer stattzufinden[1]). Dieser vergleicht einerseits die Ergebnisse der Potentialberechnungen für die Epochen 1843 und 1880, 1885 miteinander, andererseits Beobachtungen aus den Jahren 1890 und 1900 an 32 sorgfältig ausgewählten, nach Möglichkeit über die Erde verteilten Stationen. Beide Berechnungen, die somit auf vollkommen voneinander unabhängiger Beobachtungsgrundlage fußen, ergeben in naher Übereinstimmung eine mittlere jährliche Abnahme des magnetischen Moments der Erde um etwa $^1/_{2400}$ seines Betrags. Man kann diese Feststellung nicht wohl als bloße Folge von Beobachtungsungenauigkeiten ansehen wollen, so schwer verständlich sie auch ist. Zu ihrer Erklärung kann man in erster Linie an die entmagnetisierende Wirkung des im Folgenden behandelten magnetischen Außenfeldes denken, das dem Felde der beharrlichen inneren Magnetisierung entgegengesetzt gerichtet ist. Wenn aber diese eine unmittelbare Folge der Umdrehung der Erde ist, so könnte schwerlich eine ständig fortschreitende, sich dem Nullzustande nähernde Entmagnetisierung stattfinden, sondern nur eine längst erreichte Annäherung an einen etwas abgeschwächten Zustand und vielleicht ein mehr oder minder periodisches Schwanken um diesen. Eine endgültige Bestätigung des angeführten Ergebnisses würde durchaus gegen die Hypothese der vorwiegenden Magnetisierung durch die Rotation sprechen.

2.

Daß die kürzeren, anscheinend unregelmäßigen Schwankungen im Verlaufe der säkularen Variation in einem engen Zusammenhange mit den wechselnden Sonnenzuständen stehen, ist unverkennbar und hat daher auch schon wiederholt Beachtung und Erwähnung gefunden[1]). Eine eingehendere, auf die Beobachtungen mehrerer Observatorien gestützte Untersuchung darüber hat aber erst L. A. Bauer angestellt, wobei er als empirische Grundlage die Abweichungen f und g der von ihm als magnetische Lokalkonstanten bezeichneten Größen

$$F = \sqrt{X^2+Y^2+Z^2} \text{ und } G = \sqrt{X^2+Y^2+\tfrac{1}{4}Z^2}$$

von ihren durch formelmäßige Ausgleichung erhaltenen Mittelwerten benutzte[2]). (X, Y, Z sind die nach Norden, Osten und unten gerichteten Komponenten des erdmagnetischen Feldes.) Bauer findet, daß diese Abweichungen einen zeitlichen Gang besitzen, der dem der Sonnenflecken-Relativzahlen N ähnlich, aber etwas gegen ihn verschoben ist, und zwar ergeben 8 rings um die Erde verteilte Magnetwarten im Mittel eine Verspätung von etwa 2 Jahren. Dementsprechend findet er weiter, daß die Quadratsumme der Abweichungen merklich sinkt, wenn man die Ausgleichsformel durch ein Glied vervollständigt, das dem um 2 Jahre früheren Werte von N proportional ist.

Dieses Ergebnis ist leicht verständlich; es ist eine unmittelbare Folge der unter dem Namen der Nachstörung bekannten Erscheinung, die darin besteht, daß bei jeder Störung eine Änderung des mittleren Zustandes des Feldes eintritt, die in der Folgezeit allmählich mit abnehmender Geschwindigkeit wieder zurückgeht. Diese Änderung entspricht der Wirkung eines der beharrlichen Magnetisierung entgegengesetzten Feldes, das an jedem Orte eine nahezu feste Richtung besitzt. Infolgedessen sind die gleichzeitigen Schwankungen der einzelnen Komponenten, wie auch

1) The physical decomposition of the Earth's permanent magnetic field, Nr. 5. Terr. Magn. **9**, 173—186, 1904.

1) So besonders bei E. Leyst, Die Variationen des Erdmagnetismus, S. 166 ff. Moskau 1910. (Die dortige, auf die Potsdamer Säkularvariation bezügliche Bemerkung auf S. 168 trifft nicht zu, da es statt 7',57 und 1',68 [als Änderung in zwei aufeinanderfolgenden Jahren] in guter Übereinstimmung 4',57 und 4',68 heißen muß. Vgl. Ergebnisse der magnetischen Beobachtungen in Potsdam und Seddin im Jahre 1910, S. 4, Anm., sowie ebenda im Jahre 1907, S. 4.) — Vgl. ferner: Ad. Schmidt, Der säkulare Gang der magnetischen Deklination von 1890 bis 1906 nach den Beobachtungen des Observatoriums zu Potsdam, S. 16, 1907. Hier wird (S. 24) zuerst darauf hingewiesen, daß die Unregelmäßigkeiten des säkularen Ganges wahrscheinlich in der Hauptsache dem kleinen äußeren Felde angehören.

2) L. A. Bauer, Relation between the secular variation of the Earth's magnetism and solar activity. Terr. Magn. **23**, 1 u. 61, 1918. — Vgl. ferner: Ad. Schmidt, Ergebnisse der magnetischen Beobachtungen in Potsdam und Seddin in den Jahren 1900—1910, S. 35 ff., Berlin 1916 und N. A. F. Moos, Magnetic observations made at the Gov. Obs. Bombay for the period 1846 to 1906 and their discussion. Bombay 1910, Part II, S. 265 u. 273 ff.

der zuvor erwähnten Größen F und G einander annähernd proportional. Es genügt deshalb zunächst, die Betrachtung auf eine davon zu beschränken. Am zweckmäßigsten ist es im allgemeinen, die Nordkomponente X oder die davon wenig verschiedene Horizontalintensität zu wählen, deren Schwankungen wesentlich größer als diejenigen von Y und aus instrumentellen Gründen zuverlässiger zu bestimmen sind, als diejenigen von Z.

Da nun einerseits mit wachsender Fleckenzahl die Häufigkeit und Stärke der Störungen steigt, andererseits hierdurch die Mittelwerte der magnetischen Elemente stets in demselben Sinne beeinflußt werden, so müssen deren Abweichungen von ihrem normalen Zustande annähernd parallel mit der Sonnenfleckenentwicklung verlaufen. Und da die Wirkung des Sonneneinflusses nicht auf den Augenblick seines Eintretens beschränkt bleibt, sondern sich in der Nachstörung über einen längeren Zeitraum erstreckt, so muß sie gegenüber der auslösenden Ursache eine gewisse Verspätung zeigen. Dies soll im Folgenden noch etwas näher ausgeführt werden.

Die während einer kurzen Zeit dt herrschende Sonnenaktivität A bewirke in dieser Zeit eine Steigerung der (durch irgendeine ihrer Komponenten gemessene) Stärke I des Nachstörungsfeldes um $dI = A dt$. Hieryon sei nach Verlauf der Zeit τ noch der Bruchteil $A\varphi(\tau)\,dt$ vorhanden, worin $\varphi(\tau)$ eine ständig fallende, von $\varphi(0) = 1$ auf $\varphi(\infty) = 0$ abnehmende Abklingungsfunktion bezeichnet. Dann ist, wenn I ausschließlich aus dieser Sonnentätigkeit entspringt, deren wechselnde Stärke als Funktion der Zeit durch $A(t)$ ausgedrückt sei, im Augenblick ϑ

$$I = \int_{-\infty}^{\vartheta} A(t)\,\varphi(\vartheta - t)\,dt.$$

Die einfachste und nächstliegende Annahme über das Abklingen der einzelnen Teile von I ist nun die, daß die Abnahme eines jeden proportional seinem noch vorhandenen Betrage und bei allen in gleicher Weise erfolge. Das führt auf den Ansatz

$$\varphi(\tau) = \varepsilon^{\tau} = e^{-\lambda\tau} = e^{-\tau : \tau_0}.$$

Dabei ist nach einer jetzt häufig gebrauchten Ausdrucksweise $\tau' = 0.693\,\tau_0$ die Halbwertszeit. Bei diesem Gesetz, und nur bei ihm, ist auch die Abnahme des Gesamtfeldes in jedem Augenblick seiner Stärke proportional. Das ist unmittelbar ersichtlich und ergibt sich auch leicht aus der der obigen Gleichung entspringenden Beziehung

$$\frac{dI}{d\vartheta} = A(\vartheta) + \int_{-\infty}^{\vartheta} A(\vartheta)\,\varphi'(\vartheta - t)\,dt,$$

die in diesem Falle wegen $\varphi'(\tau) = -\lambda\varphi(\tau)$ in

$$\frac{dI}{d\vartheta} = A(\vartheta) - \lambda I$$

übergeht.

Für einen konstanten Wert A_0 von A erhält man

$$I = A_0 : \lambda = A_0\tau_0,$$

also einen gleichfalls konstanten, endlichen Betrag. Setzt aber A_0 erst im Augenblick $t = \vartheta - \tau$ ein, und war vorher $A = 0$, so ist zur Zeit ϑ noch nicht der volle Endwert von I erreicht, sondern es fehlt daran noch der Bruchteil $e^{-\lambda\tau}$ davon. Das ist für $\tau = 2{,}3\,\tau_0$ ein Zehntel, für $\tau = 4{,}6\,\tau_0$ ein Hundertstel usw.

Ist A eine periodische Funktion der Zeit

$$A = C \sin \varkappa t,$$

so ergibt sich

$$I = Ce^{-\lambda\vartheta} \int_{-\infty}^{\vartheta} \sin \varkappa t\, e^{\lambda t}\,dt =$$

$$= \frac{Ce^{-\lambda\vartheta}}{\varkappa^2 + \lambda^2} \left[e^{\lambda t}(\lambda \sin \varkappa t - \varkappa \cos \varkappa t)\right]_{-\infty}^{\vartheta}$$

$$I = \frac{C}{\sqrt{\varkappa^2 + \lambda^2}} \sin(\varkappa\vartheta - \varepsilon) \text{ mit } \operatorname{tg}\varepsilon = \frac{\varkappa}{\lambda} = \varkappa\tau_0.$$

Da λ positiv ist und auch $\varkappa$, ohne daß der Allgemeinheit Eintrag geschieht, positiv angenommen werden kann, so liegt ε im ersten Quadranten, d. h. die Verspätung beträgt höchstens ein Viertel der Periodendauer T. Diesen Höchstwert erreicht sie für $\lambda = 0$. Auch in diesem Falle, in dem keine spontane Abnahme des Feldes erfolgt, bleibt doch — was übrigens ohne weiteres einzusehen ist — I endlich; es wird

$$I = -\frac{C}{\varkappa} \cos \varkappa t = -\frac{CT}{2\pi} \cos \frac{2\pi}{T} t.$$

Die solare Aktivitätsschwankung ist nun in der Tat annähernd periodisch; die Dauer eines Zyklus beträgt rund 11 Jahre, so daß $\varkappa = 2\pi : 11 = 0{,}57$ wird. Die von Bauer festgestellte Verspätung um 2 Jahre, d. i. um $\varepsilon = 65^0$ liefert $\operatorname{tg}\varepsilon = 2{,}2$ und $\lambda = 0{,}26$ oder $\tau_0 = 3{,}8$ Jahre, und die Halbwertszeit $\tau' = 2{,}7$ Jahre. Für ε folgt 0,77; es vermindert sich also I, von dem Zuwachs durch neue Aktivitätswirkungen abgesehen, jährlich um fast ein Viertel seines Betrags. Der Faktor $1 : \sqrt{\varkappa^2 + \lambda^2}$ endlich wird gleich 1,6. Die Bedeutung dieser Zahlen darf freilich nicht überschätzt werden; das geht schon aus dem Um-

stande hervor, daß eine kleine Änderung der zugrunde gelegten Angabe von 2 Jahren für die Phasenverspätung einen beträchtlichen Einfluß auf die daraus abgeleiteten Werte hat. Immerhin vermitteln diese eine gewisse Anschauung von den Vorgängen im allgemeinen und können zu einer ersten Orientierung dienen.

Nimmt man nun die Sonnenfleckenzahlen N als genähertes Maß der Aktivität A an, so wird man im einfachsten Falle $A = a + bN$ setzen können, wobei a und b zwei positive Konstanten sind. Daß nicht etwa a verschwindet, zeigt sich darin, daß auch in den ganz oder nahezu fleckenfreien Jahren noch recht merkliche Aktivitätswirkungen auftreten. Bei dem freilich nicht streng mit den Störungsvorgängen zu vergleichenden, aber doch verwandten Phänomen der täglichen Variation ist $a : b$ ungefähr von der Größenordnung von 100. Für bN, das zwischen 0 und einem Höchstwerte $2C$ periodisch schwankt, kann schematisch $C + C \sin \varkappa t$ gesetzt werden, so daß $A = (a + C) + C \sin \varkappa t$ wird. Dem Vorausgehenden zufolge wird dann

$$I = (a + C) : \lambda + \frac{C}{\sqrt{\varkappa^2 + \lambda^2}} \sin (\varkappa t - \varepsilon),$$

$$I = 3{,}8\,(a + C) + 1{,}6\,C \sin (\varkappa t - 65^0).$$

Die Amplitude $2 \cdot 1{,}6\,C$ der periodischen Schwankungen ergibt sich aus den Beobachtungen; sie ist die Differenz der größten Abweichungen von dem ausgeglichenen Gange. Dabei ist freilich eine gewisse Willkür nicht zu umgehen. Benutzt man Jahresmittel des Ganges der magnetischen Elemente, so muß man damit rechnen, einen zu niedrigen Wert zu erhalten, da in diesem bereits eine gewisse Ausgleichung zur Wirkung kommt. Bei Monatsmitteln ist umgekehrt ein zu hoher Wert nicht unwahrscheinlich, da in ihnen möglicherweise noch ein fremder Einfluß in Gestalt eines jährlichen Ganges steckt. Danach wird man indessen mit einem dazwischen liegenden Werte der Wahrheit einigermaßen nahe zu kommen hoffen dürfen.

Als Beispiel mögen die Potsdamer Beobachtungen von 1892—1910 dienen. Die Jahresmittel von X geben hier rund 30 γ, die Monatsmittel 45 γ für 3,2 C, so daß $C = 12$ γ angenommen werden kann. Die entsprechende Schwankung in N betrug im Mittel der zwei Sonnenfleckenperioden, die annähernd auf diese Zeit entfallen, 80 Einheiten, so daß $80\,b = 2\,C = 24$ gilt und $b = 0{,}3$ folgt. Nimmt man für a dem Gesagten zufolge das Hundertfache an, so hat man $a = 30$ γ zu setzen und daraus ergibt sich für den unbekannten, konstanten Anteil 3,8 $(a + C)$ der Betrag von rund 160 γ. Das bedeutet die nach Süden gerichtete Hauptkomponente des Nachstörungsfeldes in Potsdam zur Zeit seiner schwächsten Entwicklung. Dieser Wert ist sowohl mit der Theorie von Störmer, wie mit den Ergebnissen der Potentialberechnung für den beharrlichen Erdmagnetismus seiner Größenordnung nach durchaus verträglich.

Wie schon bemerkt wurde, haben alle diese Betrachtungen nur den Wert orientierender Abschätzungen. Eine schärfere Untersuchung, für die schon des umfangreichen Tabellenmaterials halber, das sie erfordert, hier nicht der Ort ist, muß von der Voraussetzung schematischer Fälle absehen und den wirklichen Gang von N und I im einzelnen zugrunde legen. Einen ersten Versuch in dieser Richtung, der für das Minimum des Nachstörungsfeldes in demselben Sinne wie zuvor die Grenzwerte von rund 100 γ und 200 γ ergab, habe ich an der früher (S. Anm. 2, S. 156) erwähnten Stelle (S. 36, 37) gemacht, dabei gleichfalls die oben genannte Potsdamer Reihe zugrunde legend. Zu abschließenden Ergebnissen kann man indessen nach den Beobachtungen an einer einzelnen Station überhaupt nicht gelangen; denn in diesem Falle muß die keineswegs sichere Annahme gemacht werden, daß die unregelmäßigen Schwankungen im säkularen Gange ausschließlich dem betrachteten Nachstörungsfelde entspringen. Es ist aber nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich, daß daran auch ein sekundäres inneres Feld beteiligt ist. Eine zuverlässige Entscheidung darüber und gegebenenfalls eine Zerlegung der ganzen Schwankung in diese zwei Teile ist aber bekanntlich nur möglich, wenn Beobachtungen von genügend vielen Orten vorliegen, um die Erscheinungen für die gesamte Erdoberfläche hinreichend genau zu definieren.

Schließlich bleibt noch ein sehr wichtiger Umstand zu erwähnen, der bei einer schärferen Untersuchung beachtet werden muß. Die Annahme einer einfachen Exponentialfunktion für $\varphi(\tau)$ ist nicht streng, ja für kleine Werte von τ nicht einmal annähernd zutreffend. Tatsächlich erfolgt die Abnahme von I in der ersten unmittelbar an eine Störung anschließenden Zeit sehr viel schneller, als später. Als Anfangswert der Halbwertzeit ergab sich mir früher aus Potsdamer Beobachtungen der geringe Betrag von einem Tage, also nur rund ein Tausendstel des Wertes, der für die spätere Zeit gilt[1]). Die weitere Verfolgung der

1) Ergebnisse der magnetischen Beobachtungen in Potsdam und Seddin im Jahre 1912, S. 31, sowie ebenda im Jahre 1913, S. 30.

hieraus entspringenden Aufgaben muß besonderen Untersuchungen überlassen bleiben.

Dagegen rechtfertigt sich hier noch ein Hinweis auf die Bedeutung der besprochenen Erscheinung für die magnetische Vermessung der Erde. Bei dieser handelt es sich darum, für möglichst zahlreiche über die Erdoberfläche zerstreute Punkte die einem bestimmten Zeitpunkt entsprechenden Normalwerte der erdmagnetischen Elemente zu ermitteln. Die Messungen an diesen Orten, die diesem Zwecke dienen sollen, können nun natürlich nicht gleichzeitig ausgeführt werden, sondern verteilen sich über einen Zeitraum von vielen Jahren. Die unmittelbaren Messungsergebnisse müssen daher auf die gewählte Epoche reduziert werden. Bei Punkten, die in der Nähe einer Magnetwarte liegen, hat das keine Schwierigkeit, da die zeitlichen Änderungen des magnetischen Zustandes an benachbarten Orten lange Zeit hindurch keinen merklichen Unterschied aufweisen. Für die die große Mehrzahl bildenden Punkte aber, die weitab von jedem Observatorium gelegen sind, muß man den Betrag der säkularen Schwankung und damit den der anzubringenden Reduktion auf die Epoche durch besondere Untersuchungen zu bestimmen suchen. Dabei hat man sich bis jetzt stets darauf beschränkt, die im ersten Abschnitt behandelte mittlere Säkularvariation zu berücksichtigen, die man interpolatorisch aus derjenigen an nicht zu fernen Orten, von denen wiederholte Messungen vorlagen, ableitete. Man vernachlässigt bei diesem Verfahren die zeitlich unregelmäßigen Schwankungen, die doch Beträge (bis zu 20, ja 30 γ) erreichen, die über andere vermeidbare Fehler hinausgehen. Diese Vernachlässigung ist um so weniger zu rechtfertigen, als sie nicht durch sachliche Schwierigkeiten bedingt ist. Jene Schwankungen sind ja, im Gegensatz zu allen andern erdmagnetischen Erscheinungen (auch der mittleren Säkularvariation) eine verhältnismäßig einfache Funktion des Ortes, so daß sie aus den Beobachtungen einer kleinen Anzahl gut verteilter Observatorien mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln sind[1].

1) Vgl. die Ausführungen über diesen Punkt in: Archiv des Erdmagnetismus **3**, 12 ff., 1918.

(Eingegangen 3. November 1920.)

BESPRECHUNGEN.

Ph. Forchheimer, Hydraulik. gr. 8°. X u. 566 S. m. Fig. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1914. Geh. M. 18.—, geb. M. 19.—.

R. v. Mises, Elemente der technischen Hydromechanik. I. Teil (Sammlung mathematisch-physikalischer Schriften. Nr. 17). 8°. VIII u. 212 S. m. 72 Textfiguren. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1914. Geh. M. 5.40.

Die Besprechung dieser beiden Bücher kommt arg verspätet, doch kommt sie, da es sich um Werke von bleibendem Wert handelt, nicht zu spät. Sie sollte ursprünglich bis zu dem mit kurzer Frist angekündigten Erscheinen des II. Teiles des v. Misesschen Buches verschoben werden. Durch den Kriegsausbruch ist dessen Erscheinen aber verhindert worden und wird, da nach Angabe des Verfassers das Material zu ihm noch in Straßburg in den Händen der Franzosen lagert, auch jetzt noch nicht erscheinen können.

Beide Bücher behandeln von den Strömungsgesetzen des Wassers denjenigen Teil, der hauptsächlich dem Bauingenieur von Wichtigkeit ist; im Vordergrund des Interesses steht das Strömen des Wassers durch Flüsse und Kanäle, sowie in Rohrleitungen. Die maschinentechnischen Probleme der Strömung durch Turbinen, Pumpen und dergl. werden nicht behandelt. In ihrer Tendenz sind beide sehr verschieden, dabei jedes in seiner Richtung wertvoll.

Das Forchheimersche Buch, dessen Entstehung an den Enzyklopädieartikel des Verfassers anknüpft, ist eine ungeheuer reichhaltige Materialsammlung von theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf dem erwähnten Gebiet; es enthält außerdem zahlreiche Originalbeiträge sowohl des Verfassers wie auch anderer Fachmänner. So ist es dem auf diesem Gebiete praktisch oder wissenschaftlich Arbeitenden ein ungemein wertvolles Nachschlagebuch. Das Material ist dabei lehrhaft verarbeitet und systematisch geordnet, so daß es für das Studium der Ingenieur-Hydraulik ebenfalls empfohlen werden kann.

Das v. Misessche Buch zeigt im Gegensatz zu der mehr referierenden Art Forchheimers eine knappe, ihrem Hauptzweck nach lehrhafte Darstellung, die, soweit irgend möglich, an die exakte Theorie anknüpft und eine starke Eigenart zeigt. Das Versuchsmaterial, das in der Hydraulik immer eine große Rolle spielt, da die Theorie die zum Teil sehr schwierigen Aufgaben nicht bewältigen kann, ist von v. Mises vielfach nach neuen Gesichtspunkten bearbeitet. Das Buch enthält eine Reihe bemerkenswerter Originalbeiträge, so besonders auf dem Gebiete des Widerstandes von Rohrleitungen, ferner auch in der Theorie der Staukurven. Der praktischen Benutzbarkeit der Ergebnisse ist durch neue graphische Darstellungen und rechnerisch zweckmäßige Zurechtmachung der Formeln, sowie durch Erläuterung von Beispielen Rechnung getragen.

Die Gesetze der Wasserströmung sind — abgesehen von einem gewissen historisch gewordenen Bestand der Experimentalphysikvorlesungen — den Physikern wenig bekannt. Sie enthalten jedoch viel Reizvolles und zum Nachdenken Geeignetes, so daß man gerne diejenigen Physiker, die durch Quanten-

und Atomtheorien nicht ganz absorbiert sind, auf diese Dinge hinweisen möchte. L. Prandtl.

G. Scheffers, Lehrbuch der Mathematik für Studierende der Naturwissenschaften und der Technik. Eine Einführung in die Differential- und Integralrechnung und in die analytische Geometrie. Vierte verbesserte Auflage. gr. 8°. VI und 740 S. Berlin und Leipzig 1919, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger. Geh. M. 100.—, geb. M. 110.—.

Ein mathematisches einführendes Lehrbuch, welches in verhältnismäßig kurzer Zeit seine vierte Auflage erlebt, muß pädagogische Vorzüge haben. In der Tat entspricht das vorliegende Werk in hohem Maße seinem Zweck. Es trägt durchaus den Charakter einer Einführung, dazu bestimmt, den Leser, welcher mehr oder weniger den Anforderungen des Abiturientenexamens genügt, mit sorgsamer pädagogischer Hand so weit zu führen, daß er die einfachsten der wichtigen Anwendungen der Mathematik auf Naturwissenschaften oder Technik verstehen kann. Das Buch wäre vielleicht noch brauchbarer für manchen Studierenden der Physik, wenn die Lehre von den erzwungenen Schwingungen und der Resonanz eine ausführlichere Behandlung erfahren hätte. — In jedem Falle ist es dem Anfänger, besonders zum Selbststudium, zu empfehlen. R. Courant.

G. Mie, Das Wesen der Materie I. Moleküle und Atome. gr. 8°. IV u. 122 S. m. 25 Fig. 4. Aufl. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1919. M. 1.60, geb. M. 1.90. Dazu Teuerungszuschläge des Verlags.

Verf. gibt in einem ersten Teil ein Bild von der körnigen Struktur der Materie und macht dann die Annahme einer Molekulartheorie durchaus plausibel.

Im zweiten Teil erledigt er sich der Aufgabe, über den Durchmesser und die Zahl der Moleküle etwas zu erfahren. Dabei werden unter anderem die Radiometerwirkung, die Brownsche Molekularbewegung und Zustandsschwankungen im Sinne von Einstein und Smoluchowski erörtert.

In einem hieran anschließenden Teil beantwortet Verf. die Frage nach der Sichtbarkeit der Moleküle und kommt zu dem Resultat: auch die Materie ist ein trübes Medium und man kann z. B. aus dem Himmelsblau auf die Anzahl der Moleküle im cm³ schließen.

Im letzten Teile geht Verf. näher ein auf die Grundlagen der Chemie, die spez. Wärme der Gase und festen Körper, den Satz von der Äquipartition der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade und auf die Interferenz von Röntgenstrahlen nach Laue und den Braggs; auch werden einige Blicke in die flüssigen Kristalle, die optischen und Röntgen-Spektra und in das period. System der Elemente geworfen. Tieferen Einblick in die spez. Wärmen die optischen und Röntgen-Spektra gewährt besonders die Quantentheorie, auf die Verf. nicht zu sprechen kommt.

Auch viele andere schöne Dinge, die zur Vertiefung des Atombaus dienen, fehlen gänzlich, wie z. B. die Theorie des Diamagnetismus, des Paramagnetismus, der Dispersion, der Zerstreuung von Röntgenstrahlen und von α-Teilchen durch Materie oder die van der Waalssche Kohäsion.

Für den Fachmann bietet das Werk nichts Wesentliches, obwohl es für den Laien mancherlei Interessantes und Lehrreiches enthält. H. Falkenhagen.

M. Grübler, Lehrbuch der technischen Mechanik. Zweiter Band. Statik der starren Körper. gr. 8°. XII u. 280 S. m. 222 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1919. M. 18.—.

Nachdem der Verfasser im ersten Bande seines Lehrbuches als Bewegungslehre jene Beziehungen der Mechanik vorweg dargestellt hat, welche unabhängig von den physikalischen Eigenschaften der Materie sind, geht er nunmehr im zweiten Bande zur eigentlichen Mechanik über, indem er die hierfür wichtigste Materialkonstante, die Masse, einführt und daraus weitere Grundbegriffe, wie Kraft, Arbeit ableitet. Im übrigen werden dann die hauptsächlichsten Begriffe und Lehrsätze der Statik behandelt. In dem Bestreben, die Darstellung möglichst klar zu gestalten, führt der Verfasser verschiedene neue Bezeichnungen ein. Dabei wäre jedoch etwas mehr Vorsicht wünschenswert gewesen. So wird z. B. das Wort Dyade, dem bereits in der Vektorrechnung eine ganz bestimmte Bedeutung zukommt, hier auch noch zur Bezeichnung eines Systems von zwei windschiefen Kräften verwandt. Abgesehen von solchen nebensächlichen Mängeln ist die Darstellung sonst gut und verständlich. Obwohl das Buch in erster Linie für Ingenieure geschrieben ist, so hat es durch die starke Betonung der grundlegenden Begriffe und deren Klarlegung doch auch für einen weiteren Kreis naturwissenschaftlich gebildeter Leser Interesse. Betz.

Personalien.

Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Dozent für physikalische Chemie an der Universität Manchester I. M. Pring zum Leiter der physikalisch-chemischen Abteilung am Woolwich-Arsenal, der a.o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Karl Heß zum Leiter der organisch-chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin-Dahlem, der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Münster Dr. Erwin Madelung in gleicher Eigenschaft an der Universität Frankfurt a. M., der ord. Professor der Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. Wilhelm Biltz zum ord. Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover, der ord. Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Otto Eggert in gleicher Eigenschaft an die Landwirtschaftliche Hochschule Berlin.

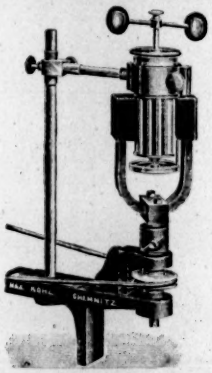
Neuer Lehrauftrag: Professor Dr. Wilhelm Westphal an der Universität Berlin für ausgewählte Kapitel aus der Experimentalphysik für Studierende der Zahnheilkunde und Pharmazeuten.

Gestorben: Der ord. Professor für Physik an der Universität Wien und ehemalige Direktor der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik Hofrat Dr. Wilhelm Trabert, der Dozent der Chemie an der Universität Perugia Professor Giuseppe Bellucci, der frühere Professor der Chemie an der Universität Oxford Dr. William Odling.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Georg Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz

Volleingezahltes Kapital Mk. 1600000.



32068. Modell eines Kurzschlussankers nach Friedr. C. S. Müller, für die Schwungmaschine.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel

in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Grosse Preise; Turin 1911: 2 Grosse Preise; Dresden 1911: Grosser Preis.

Optische Anstalt

C. P. Goerz A.-G.

Abt. Scheinwerferbau

Leutzsch bei Leipzig

Projektionsapparate

*

Ablesefernrohre
mit
Autokollimation

Goerz-Bogenlampen

mit **erhöhter** Helligkeit für Projektion, Kinematographie, Mikroskopie, Reproduktions- und Aufnahme-Ateliers, Therapie usw.

Inhaltsverzeichnis:

(Z. B. = Zusammenfassende Bearbeitungen; B. = Besprechungen.)

Seite

van den Broek, A., Das allgemeine System der Isotopen 164
Friedrich Dolezalek †, v. H. G. Möller 161
Flüssigkeiten: Über den Transport von Vektorgrößen mit Anwendung auf Wirbelbewegung in reibenden —, v. G. Jaffé 180
Fuchs, S., Zur Theorie des Gleit- und Rollwiderstandes der festen Körper. I. (Gleitende Reibung.) . . . 173
Geiger, H., u. **W. Makower**, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. (B.) 192
Geometrie: Lehrbuch der darstellenden —, v. G. Scheffers. (B.) 192
Gleichgewichte: Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische —, v. K. F. Herzfeld. (Z. B.) 186
Gleitwiderstand: Zur Theorie des — und Rollwiderstandes der festen Körper. I. (Gleitende Reibung), v. S. Fuchs 173
Graphische Methoden, v. C. Runge. (B.) 192
Gravitationsfeld: Bemerkung zur Rotationsbewegung im — der Sterne. II. v. A. Kopff 179

Seite

Herzfeld, K. F., Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichte. (Z. B.) . 186
Isotopen: Das allgemeine System der —, v. A. van den Broek 164
Jaffé, G., Über den Transport von Vektorgrößen mit Anwendung auf Wirbelbewegung in reibenden Flüssigkeiten 180
Konstanten: Über Beziehungen, welche zwischen den — der radioaktiven Körper bestehen, v. H. Th. Wolff 171
Kopff, A., Bemerkung zur Rotationsbewegung im Gravitationsfeld der Sterne. II. 179
Körper: Über Beziehungen, welche zwischen den Konstanten der radioaktiven — bestehen, v. H. Th. Wolff 171
Lösungen: Die Theorie der Volumdilatation bei konzentrierten —, v. A. Schulze 177
Makower, W., u. **H. Geiger**, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radiaktivität. (B.) 192
Meißner, O., Einige Bemerkungen zur Relativitätstheorie 183

(Fortsetzung auf Seite III.)

sucht

AEG

Ingenieure und Physiker

mit guter Vorbildung für Konstruktionsbüro und Laboratorium der Abteilung: **Elektrische Meßinstrumente.**

Angebote mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften erbeten an

AEG Apparatefabrik, Berlin N. 31, Ackerstraße 71/76.

Neuste Konstruktion!

Kugelapl. kop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.